ORSAY
Série A
N° d'Ordre
1745

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques BERTHON

SUJET DE LA THÈSE :

Influence de la substitution des éléments métalliques et de la non-stoechiométrie en oxygène sur le phénomène ordre-désordre dans l'oxyde mixte à structure pérovskite de formule $Ba_3 Fe_2 UO_9$

SOUTENUE LE 1er DÉCEMBRE 1976 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. A. MICHEL — PRÉSIDENT

P. LARUELLE
Mme R. MARX
J. C. BERNIER
A. REVCOLEVSCHI
P. POIX
— EXAMINATEURS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548109_0010

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents.

A Annick,
Hélène et Vincent.

Les recherches qui font l'objet de cette étude ont été effectuées au Laboratoire de Chimie minérale du Centre d'Orsay de l'Université de Paris-Sud.

Je prie respectueusement Monsieur le Professeur A. MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie métallurgique de Vitry, de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Monsieur le Professeur P. LARUELLE, de l'Université René Descartes, m'a fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse ; je l'en remercie très vivement.

Je suis également très reconnaissant envers Madame R. MARX, Professeur à l'Université de Paris-Sud, avec qui j'effectue mon service d'enseignement depuis de nombreuses années, d'avoir bien voulu participer à ce Jury.

Monsieur J.C. BERNIER, Maître de Conférences à à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, a accepté de juger mes recherches qu'il a suivies avec un intérêt constant. Je l'en remercie bien sincèrement.

Qu'il me soit permis de remercier également Monsieur A. REVCOLEVSCHI, Maître de Conférences à l'Université de Paris-Sud, pour avoir bien voulu être membre du Jury.

Monsieur P. POIX, Maître de Recherche au C.N.R.S. a assuré la direction de mes recherches. Ses conseils précieux et avisés m'ont permis de les mener à bien, je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier très chaleureusement Madame J. GRILLOT, technicienne au C.N.R.S., pour son efficacité et sa gentillesse. Elle a exécuté un grand nombre des mesures expérimentales et a réalisé les figures et la frappe de ce mémoire.

Je ne peux manquer également de remercier tous les membres du laboratoire pour leur amicale et sympathique collaboration, en particulier J.C. GRENET qui a toujours su apporter aide et soutien en temps opportun.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. LA STRUCTURE PEROVSKITE	3
I.1. Le motif ABO_3	3
I.2. Le motif $AB_{0,5}B'_{0,5}O_3$	5
I.3. Le motif $AB_{0,67}B'_{0,33}O_3$	8
CHAPITRE II. LE COMPOSE $Ba_3Fe_2UO_9$	9
II.1. Techniques de préparation	9
II.2. Mesures cristallographiques	10
II.2.1. Appareillage	10
II.2.2. Mesure des paramètres	11
II.2.3. Mesure des intensités de raies de diffraction X	12
II.3. Mesures magnétiques	20
II.3.1. Appareillage	20
II.3.2. Mesure des susceptibilités paramagnétiques	22
II.3.3. Mesure des aimantations spontanées	29
II.4. Conclusion	31
CHAPITRE III. SUBSTITUTION DU CATION SUR LE SITE DE COORDINENCE 12 : LA SOLUTION SOLIDE $Ba_{3-x}\ Sr_x\ Fe_2\ U\ O_9$	36
III.1. Préparation	36
III.2. Mesures cristallographiques	37
III.2.1. Mesure des paramètres	37
III.2.2. Mesure des intensités de raies de diffraction X	37

III.3. Mesures magnétiques 44
III.3.1. Mesure des susceptibilités paramagnétiques 44
III.3.2. Mesure des aimantations spontanées 45
III.4. Conclusion 46

CHAPITRE IV. SUBSTITUTION DU CATION SUR LE SITE DE COORDINENCE 6 : LES SOLUTIONS SOLIDES $Ba_3 Fe_{2-x} In_x U O_9$ ET $Ba_3 Fe_{2-x} Sc_x U O_9$ 51
IV.A. La solution solide $Ba_3 Fe_{2-x} In_x U O_9$ 51
IV.A.1. Préparation 51
IV.A.2. Mesures cristallographiques 52
IV.A.2.1. Mesure des paramètres 52
IV.A.2.2. Mesure des intensités de raies de diffraction X 52
IV.A.3. Mesures magnétiques 61
IV.A.3.1. Mesure des susceptibilités paramagnétiques 61
IV.A.3.2. Mesure des aimantations spontanées 62
IV.A.4. Conclusion 65
IV.B. La solution solide $Ba_3 Fe_{2-x} Sc_x U O_9$ 67
IV.B.1. Préparation 67
IV.B.2. Mesures cristallographiques 67
IV.B.2.1. Mesure des paramètres 67
IV.B.2.2. Mesure des intensités de raies de diffraction X 68
IV.B.3. Mesures magnétiques 76
IV.B.3.1. Mesure des susceptibilités paramagnétiques 76
IV.B.3.2. Mesure des aimantations spontanées 77
IV.B.4. Conclusion 77
IV.C. Conclusion de l'étude de la substitution du cation Fe^{+3} dans $Ba_3Fe_2UO_9$. 81

CHAPITRE V. LA NON-STOECHIOMETRIE EN OXYGENE : LA SOLUTION SOLIDE $Ba_3 Fe_2 U_{1-x} W_x O_9$ 86

V.1. Diagramme d'existence de la structure pérovskite 86

V.2. Les composés préparés à l'air 89

V.3. Les composés préparés sous atmosphère inerte 90

V.3.1. Appareillage 90

V.3.2. Préparations 92

V.4. Les composés réoxydés 94

V.4.1. Appareillage 94

V.4.2. Conditions de réoxydation 95

V.4.3. Résultats et formules 96

V.5. Mesures cristallographiques 98

V.5.1. Mesure des paramètres 98

V.5.2. Mesure des intensités de raies de diffraction X 99

V.6. Mesures magnétiques 110

V.7. Conclusion 113

CHAPITRE VI. CONCLUSIONS GENERALES 117

BIBLIOGRAPHIE 122

I N T R O D U C T I O N

L'étude des composés à structure pérovskite s'est considérablement développée au cours de ces dernières années, notamment à propos des propriétés magnétiques et électriques de ces composés (1).

Au laboratoire, l'E.R.83 du C.N.R.S. s'est intéressée à l'étude cristallographique et magnétique de composés de formule $A_2BB'O_6$ et $A_3B_2B'O_9$ (2, 15, 19, 30, 57). Ces études ont permis, par exemple, la mise en évidence de l'apparition de l'ordre cristallographique, des états d'oxydation des différents cations présents dans la structure. Quelques règles d'ordre général ont ainsi pu être établies, comme la règle de distorsion minimum des sites.

L'étude qui va être exposée dans les chapitres suivants a pour objet l'évolution des propriétés cristallographiques et magnétiques en fonction de la substitution d'un cation par un autre sur les différents sites cristallographiques dans un composé à structure pérovskite de formule $A_3B_2B'O_9$ où A est un alcalino-terreux, B un cation à l'état d'oxydation +3, B' un cation dans l'état d'oxydation +6.

Le composé sur lequel ont porté les substitutions est $Ba_3Fe_2UO_9$ qui appartient à une famille de pérovskites assez nombreuse (3, 4, 12, 48). Nous en donnons les propriétés cristallographiques et magnétiques après un premier chapitre de rappels sur la structure pérovskite. Les chapitres suivants portent respectivement sur l'étude de la substitution du baryum par le strontium, du fer par l'indium et le scandium, de l'uranium par le tungstène.

L'étude de cette dernière substitution nous a, d'ailleurs, permis de mettre en évidence, au moyen d'un traitement thermique approprié, des phases non stoechiométriques en oxygène et comportant également des lacunes dans le réseau des cations.

Dans un dernier chapitre, enfin, nous tirons les conclusions générales de cette étude en soulignant les points essentiels apportés à une meilleure connaissance de ce type de composés.

C H A P I T R E I

LA STRUCTURE PEROVSKITE

Un grand nombre d'oxydes de formule générale ABO_3 cristallisent dans le système structural type pérovskite, ainsi $CaTiO_3$, minéral, qui a donné son nom à cette structure.

La caractéristique fondamentale de ce type structural est l'enchaînement d'octaèdres d'oxygène par les sommets (Fig. I.1. et I.3.a). Les liaisons A - O et B - O sont à dominante ionique ; A est le cation le plus gros, B le plus petit.

I.1. LE MOTIF ABO_3

Plusieurs façons de décrire la structure peuvent être envisagées : il est possible de considérer, tout d'abord, la maille cubique formée à partir des cations B. Outre les huit cations B situés aux sommets du cube, on trouve les douze anions oxygène au milieu des arêtes et le cation A au centre (Fig. I.2.). Cette représentation met en évidence le site de coordinence 12.

On peut tout aussi bien considérer la maille cubique formée à partir des cations A. Les huit cations A sont situés aux sommets du cube, les six anions oxygène sont au centre des faces, et le cation B est au centre du cube (Fig.I.2.). Ici apparaît de façon évidente le site de coordinence 6.

Figure I.1. Structure pérovskite ABO_3. Les octaèdres d'oxygène.

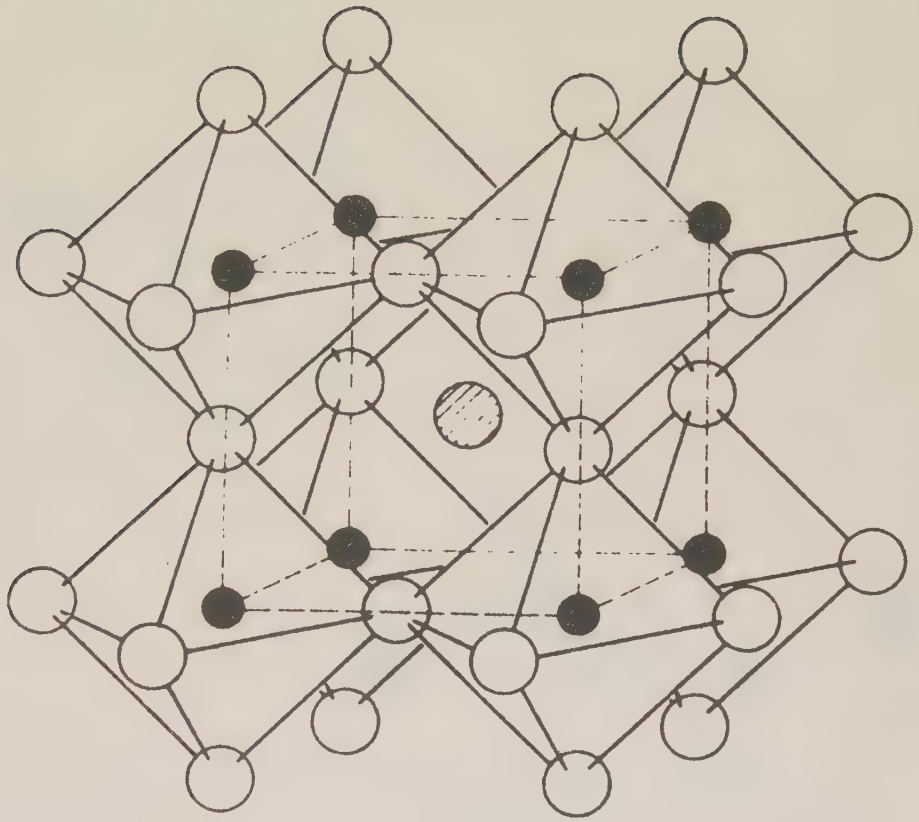
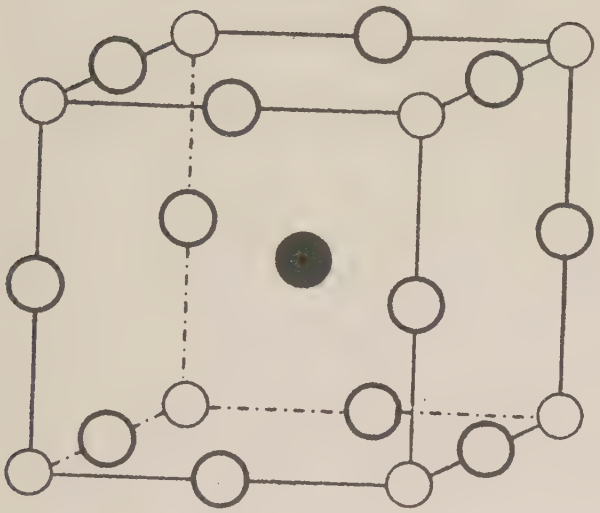
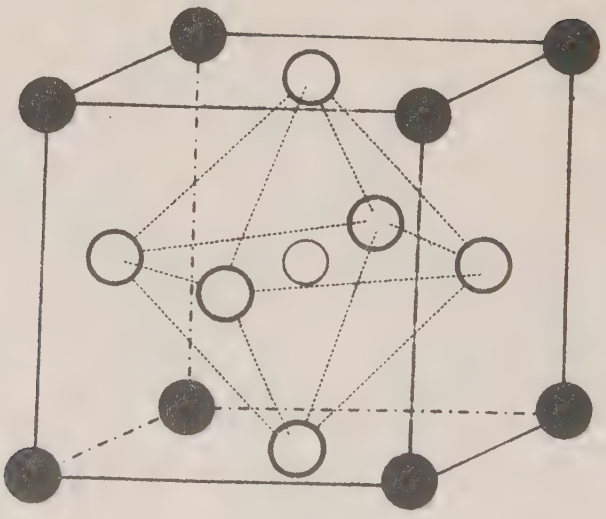


Figure I.2. Structure pérovskite ABO_3.
Les deux types de site cristallographique.

site de coordinence 12



site de coordinence 6



Légende

A

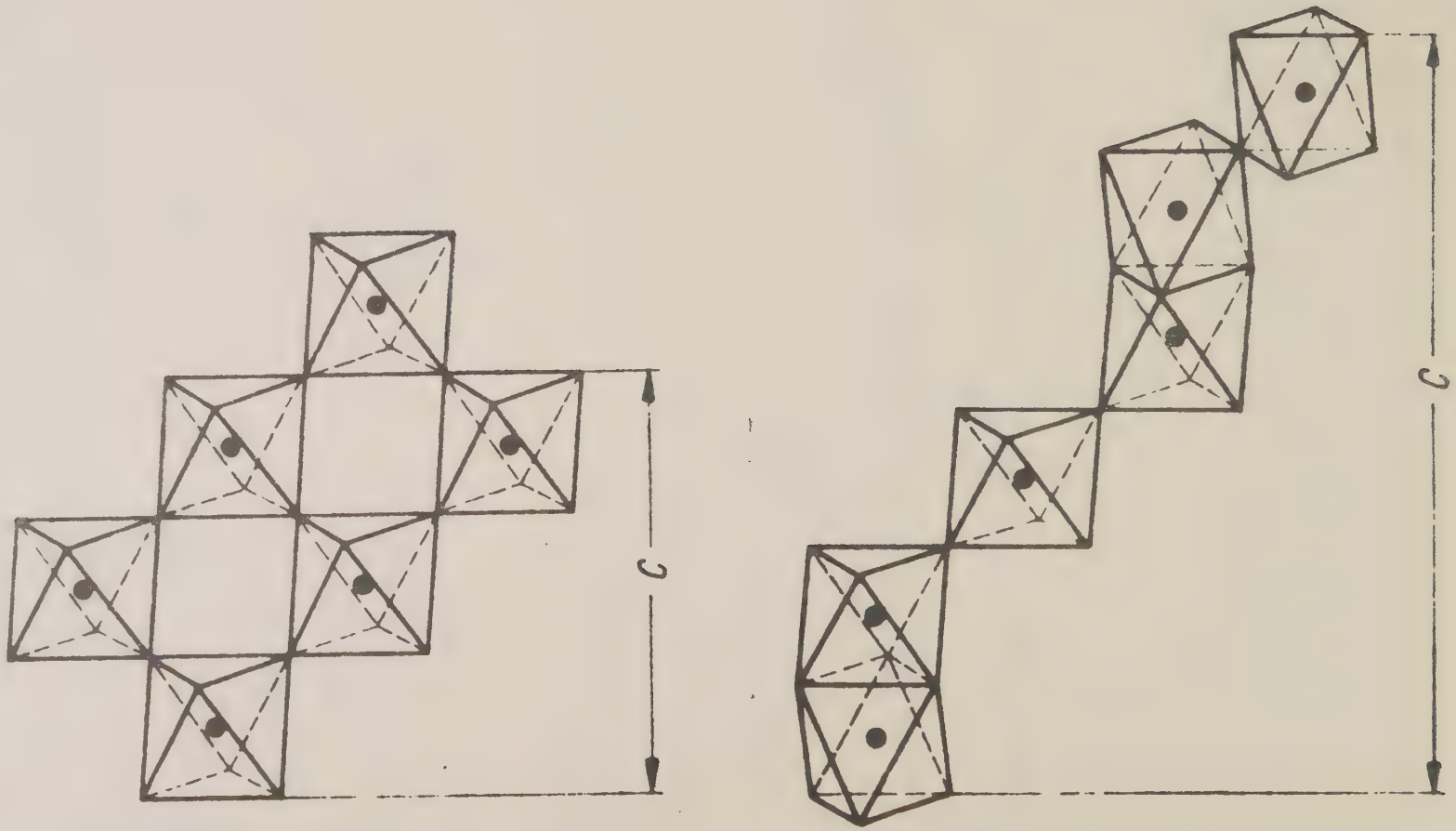
B

Oxygène

Figure I.3. Enchaînement des octaèdres d'oxygène dans une maille :

a : pérovskite

b : hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$.



Il est clair que le site de coordinence 12 permet d'accueillir un cation plus gros que ne l'autorise le site de coordinence 6. Les dimensions respectives des cations A et B ne sont pas non plus quelconques. Goldschmidt (5) a proposé un facteur de tolérance t défini par la relation :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}.(r_B + r_O)}$$

où r_A, r_B et r_O sont les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène.

La condition d'existence de la maille pérovskite est donnée par

$$0,80 < t < 1,05$$

Pour t = 1, la pérovskite a la structure idéale imposée par la géométrie.

Le groupe d'espace définissant les symétries du réseau est Pm3m ; les ions occupent alors les positions suivantes (6) :

Ions	Nombre de positions Notation de Wyckoff	Coordonnées des positions équivalentes
A	1a	0,0,0
B	1b	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
O	3c	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$

Peu de composés présentent cette structure idéale ; citons par exemple, $SrTiO_3$, $BaSnO_3$ (7). $CaTiO_3$ subit, quant à lui, une légère déformation orthorhombique (8).

I.2. LE MOTIF $AB_{0,5}B'_{0,5}O_3$

Dans la structure, peut exister, à égalité, des cations B de nature différente, le motif s'écrit alors $AB_{0,5}B'_{0,5}O_3$. S'il apparaît un ordre cristallographique, la maille restant cubique, il convient de doubler le paramètre. La maille contient alors huit motifs $AB_{0,5}B'_{0,5}O_3$.

Trois groupes d'espace peuvent définir la structure : Fm3m, Pa3 ou $P2_13$. Les degrés de liberté pour les déplacements des ions sont de plus en plus nombreux, mais ceci ne peut être obtenu que par une dégradation progressive de la symétrie.

Ainsi, le groupe d'espace Fm3m est caractérisé par un degré de liberté sur les positions occupées par l'oxygène (9) :

Ions	Nombre de positions Notation de Wyckoff	Coordonnées des positions équivalentes
A	8c	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$
B	4a	0,0,0
B'	4b	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
O	24e	$x,0,0$; $0,x,0$; $0,0,x$ $\bar{x},0,0$; $0,\bar{x},0$; $0,0,\bar{x}$

avec les translations du réseau 0,0,0 ; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$

Le déplacement des anions oxygène se fait suivant les arêtes de la maille cubique. Ceci entraîne une dissymétrie dans la dimension des sites octaédriques, puisque, lorsqu'un des sites s'agrandit, l'autre diminue. Dans ce cas, deux cations B et B' de dimensions notablement différentes peuvent cohabiter.

Le groupe d'espace Pa 3 donne, lui, trois degrés de liberté supplémentaires (10) :

Ions	Nombre de positions Notation de Wyckoff	Coordonnées des positions équivalentes
A	8c	x,x,x ; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,\bar{x}$; $\bar{x},\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x$; $\frac{1}{2}-x,\bar{x},\frac{1}{2}+x$
		$\bar{x},\bar{x},\bar{x}$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+x,x$; $x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+x$; $\frac{1}{2}+x,x,\frac{1}{2}-x$
B	4a	$0,0,0$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$
B'	4b	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,0$; $0,\frac{1}{2},0$; $0,0,\frac{1}{2}$
O	24d	x,y,z ; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\bar{z}$; $\bar{x},\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z$; $\frac{1}{2}-x,\bar{y},\frac{1}{2}+z$
		z,x,y ; $\frac{1}{2}+z,\frac{1}{2}-x,\bar{y}$; $\bar{z},\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y$; $\frac{1}{2}-z,\bar{x},\frac{1}{2}+y$
		y,z,x ; $\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z,\bar{x}$; $\bar{y},\frac{1}{2}+z,\frac{1}{2}-x$; $\frac{1}{2}-y,\bar{z},\frac{1}{2}+x$
		$\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,z$; $x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+x,y,\frac{1}{2}-z$
		$\bar{z},\bar{x},\bar{y}$; $\frac{1}{2}-z,\frac{1}{2}+x,y$; $z,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y$; $\frac{1}{2}+z,x,\frac{1}{2}-y$
		$\bar{y},\bar{z},\bar{x}$; $\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}+z,x$; $y,\frac{1}{2}-z,\frac{1}{2}+x$; $\frac{1}{2}+y,z,\frac{1}{2}-x$

Ici le cation A a un degré de liberté, il peut se déplacer suivant la direction $\langle 111 \rangle$; l'anion oxygène, lui, a trois degrés de liberté. Nous verrons, par la suite, comment il est possible de simplifier les déplacements relatifs de ces ions.

Enfin, dans le groupe d'espace $P2_13$ le centre de symétrie disparaît et quatre degrés de liberté supplémentaires apparaissent (11) :

Ions	Nombre de positions Notation de Wyckoff	Coordonnées des positions équivalentes
A	4a	x,x,x ; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,\bar{x}$; $\bar{x},\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x$; $\frac{1}{2}-x,\bar{x},\frac{1}{2}+x$
	4a	idem
B	4a	idem
B'	4a	idem
O	12b	x,y,z ; z,x,y ; y,z,x $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\bar{z}$; $\frac{1}{2}+z,\frac{1}{2}-x,\bar{y}$; $\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z,\bar{x}$ $\bar{x},\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z$; $\bar{z},\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y$; $\bar{y},\frac{1}{2}+z,\frac{1}{2}-x$ $\frac{1}{2}-x,\bar{y},\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}-z,\bar{x},\frac{1}{2}+y$; $\frac{1}{2}-y,\bar{z},\frac{1}{2}+x$
	12b	idem

Il est nécessaire ici, pour conserver les huit motifs $AB_{0,5}B'_{0,5}O_3$, de prendre plusieurs fois les mêmes familles de Wyckoff, les valeurs des coordonnées étant voisines, voire identiques à celles utilisées pour les groupes d'espace Fm3m ou Pa3. Le grand intérêt de ce groupe est, comme nous le verrons plus loin, de permettre un déplacement des cations B ou B', déplacement interdit dans les groupes précédents.

Un grand nombre de composés adoptent cette maille double (12). Ainsi, Ba_2FeUO_6 est une structure parfaitement décrite par le groupe d'espace Fm3m (13, 14) et Ba_2NiUO_6 par le groupe d'espace Pa3 (15).

I.3. LE MOTIF $AB_{0,67}B'_{0,33}O_3$

Ce motif se décrit de la même manière que le motif $AB_{0,5}B'_{0,5}O_3$. S'il apparaît un ordre cristallographique, il convient de doubler le paramètre de la maille qui contient huit motifs $AB_{0,67}B'_{0,33}O_3$. Les trois groupes d'espace précédents sont encore valables. Seul le rapport B/B' change, il est ici égal à 2 au lieu de 1. Ceci conduit à la formule chimique $A_3B_2B'O_9$.

Puisque tous les composés étudiés ont un rapport B/B' égal à 2, nous utiliserons cette formule, même pour la maille élémentaire, ce qui simplifiera l'écriture. En effet, la maille contient huit motifs $AB_{0,67}B'_{0,33}O_3$, elle s'écrit donc :

$$A_8 \; B_{\frac{16}{3}} \; B'_{\frac{8}{3}} \; O_{24}$$

En multipliant tous les coefficients par le rapport 3/8, on retrouve bien la formule $A_3B_2B'O_9$.

Pour terminer ce chapitre, il faut évoquer une structure voisine de la structure pérovskite qui est adoptée par beaucoup de composés ordonnés de formule $A_3B_2B'O_9$ (16). Cette structure est caractérisée par un enchaînement d'octaèdres d'oxygène, soit par les sommets, soit par les faces (Fig. I.3.b). C'est une structure hexagonale admettant pour groupe d'espace $P6_3/mmc$ (17). A ce type de structure appartiennent notamment la forme hexagonale de $BaTiO_3$ (18), celle de $Ba_3Cr_2WO_9$ (19) et de $Ba_3Fe_2MoO_9$ (20).

C H A P I T R E II

LE COMPOSE $Ba_3 Fe_2 U O_9$

C'est le composé de base de notre étude. A son propos, nous décrirons les méthodes générales de préparation, l'appareillage et les moyens d'étude utilisés.

II.1. TECHNIQUES DE PREPARATION

Différentes méthodes de synthèse ont été envisagées pour préparer ce composé (21). Elles sont toutes basées sur la diffusion à l'état solide et à l'air de mélanges intimes d'oxydes ou de carbonates élémentaires. Elles aboutissent au même résultat, soit directement, soit par étapes. Nous avons utilisé la méthode la plus simple, basée sur la synthèse directe suivant la réaction :

$$3\ BaCO_3 + Fe_2O_3 + \frac{1}{3}\ U_3O_8 + \frac{1}{6}\ O_2 \rightarrow Ba_3Fe_2UO_9 + 3\ CO_2$$

Nous utilisons le carbonate de baryum et non l'oxyde BaO, car la préparation de ce dernier est très difficile, l'oxyde obtenu étant mal défini en raison notamment de la présence de BaO_2. Ce carbonate est un produit du commerce de pureté garantie supérieure à 99,5 %, il est séché à 500°C pendant deux à trois heures, juste avant son utilisation.

L'oxyde Fe_2O_3 est préparé au laboratoire par décomposition thermique à l'air de l'oxalate ferreux à 700°C. L'oxalate est lui-même obtenu par précipitation à partir d'une solution de chlorure ferreux ou de sel de Mohr. Cet oxyde pulvérulent est d'une grande réactivité.

Il est bon de le calciner vers 600°C avant son utilisation pour éliminer toutes traces éventuelles de carbone.

L'oxyde U_3O_8 utilisé est le plus stable à haute température. Il est obtenu par décomposition thermique du nitrate d'uranyle. En effet, à 400°C, celui-ci donne l'oxyde UO_3, qui, calciné à 800°C, conduit à U_3O_8. On obtient ainsi un oxyde de composition bien définie.

Le mélange intime du carbonate de baryum et des oxydes Fe_2O_3 et U_3O_8, pris dans les proportions stoechiométriques, est placé dans une nacelle de platine. Il est soumis à un recuit de 16 heures à 1100°C, suivi de plusieurs recuits de 48 heures à 1300°C. Après chaque recuit la perte de poids est contrôlée, un broyage soigné est effectué et un cliché de rayons X pris. Ceci a lieu jusqu'à l'obtention d'une phase bien cristallisée et exempte d'impuretés.

Cette méthode de synthèse a été utilisée pour les solutions solides étudiées sauf pour $Ba_3Fe_2U_{1-x}W_xO_9$. Nous signalerons, le moment venu, les modifications éventuelles apportées à la méthode dans chaque cas particulier.

II.2. MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES

II.2.1. Appareillage

Toutes les mesures cristallographiques ont été effectuées à l'aide des diffractomètres Philips PW 1310/00 et PW 1130/00. Ces appareils sont équipés de chambre Guinier-De Wolff utilisant un montage Seeman-Bohlin par transmission ; un monochromateur permet de sélectionner la radiation K_α du cuivre (λ = 1,5405 Å) ou du cobalt (λ = 1,789 Å). Elles peuvent être montées soit horizontalement, soit verticalement et servent essentiellement à l'obtention des clichés de contrôle de pureté des préparations. Quatre clichés peuvent être obtenus simultanément sur un

même film, le temps de pose variant entre une heure trente et deux heures suivant la puissance du tube de rayons X monté sur l'appareil. En effet, les diffractomètres permettent l'utilisation de différentes longueurs d'onde ; il suffit de changer les tubes scellés porteurs d'anticathode différente.

Ces diffractomètres sont équipés également de platines goniométriques respectivement verticale et horizontale qui permettent l'utilisation de la "réflexion" d'un faisceau de rayons X sur un échantillon polycristallin plan. Le faisceau "réfléchi" est recueilli par un compteur à flux gazeux puis, après discrimination des impulsions reçues et amplification du courant obtenu, celui-ci est envoyé à un enregistreur graphique qui reçoit également l'indication des angles en 2θ, θ étant l'angle de la réflexion de Bragg. Il n'y a pas de monochromateur, mais simplement des filtres qui sélectionnent la radiation K_α. Ce doublet est généralement résolu à partir d'un angle 2θ voisin de 60°. Il est possible d'effectuer des enregistrements allant jusqu'à 150° en 2θ.

Signalons enfin la possibilité de faire avec ces appareils des comptages d'impulsions reçues pendant un temps donné. Le résultat obtenu est recueilli soit par affichage digital, soit sur une imprimante ; ceci est très utile pour les mesures d'intensité de raies.

II.2.2. Mesure de paramètres

a) Principe

Les mesures de paramètre sont faites en utilisant un échantillon polycristallin plan monté sur une platine goniométrique. L'étalonnage est effectué soit au moyen d'un étalon interne NaCl ($a = 5{,}6399$ Å), soit au moyen d'un échantillon polycristallin plan de silicium ($a = 5{,}4308$ Å)

ou de germanium ($a = 5,6575$ Å). Les raies utilisées pour la mesure sont celles pour lesquelles le doublet K_α est correctement résolu et dont l'intensité est suffisamment forte pour permettre une bonne détermination de l'angle. Dans ces conditions, l'erreur absolue, pour des paramètres cristallins compris entre 8,100 Å et 8,500 Å ne dépasse pas 0,003 Å.

b) Résultats

Pour le composé $Ba_3Fe_2UO_9$, de nombreuses déterminations effectuées sur différents composés conduisent à adopter comme paramètre a de la maille cubique, la valeur 8,250 Å.

La valeur 8,232 Å proposée par Sleight et Ward (22) paraît un peu faible et n'a jamais été obtenue pour les composés préparés selon la méthode décrite précédemment.

La densité mesurée est de $7,10 \pm 0,03$. La densité calculée sur la base de huit groupements ABO_3 par maille suggérée par la valeur du paramètre est de 7,14, valeur en excellent accord avec la détermination expérimentale qui confirme la structure envisagée.

II.2.3. Mesure des intensités de raies de diffraction X

a) Principe

Ici aussi, les enregistrements des raies de diffraction X sont effectués sur des échantillons polycristallins plans. Nous avons utilisé deux déterminations des intensités. D'une part , une mesure par planimétrie des raies enregistrées au moyen d'un planimètre à disque OTT type 131 L. Dans cette technique, on mesure la surface délimitée par le profil de la raie et une ligne de base obtenue en prolongeant la ligne de fond continu. D'autre part, une mesure par comptage est effectuée pour les raies les

plus fortes. Ici, le nombre de coups correspondant au balayage de la raie pendant un temps fixe est pris comme mesure de l'intensité de la raie, après déduction du nombre de coups correspondant au fond continu mesuré pendant la même période, soit en point fixe, soit en balayage. Dans les deux cas, de nombreuses mesures sont effectuées :
1°) en déplaçant la plaquette sur son support
2°) en changeant de plaquette, car il convient d'être prudent quant à la mesure des intensités de raies en raison de la possibilité d'un phénomène d'orientation préférentielle des cristallites réparties sur la plaquette-support des échantillons.

Les mesures obtenues sont alors comparées aux intensités calculées de la façon suivante :

L'intensité diffractée par les plans d'indice h,k,l peut se mettre sous la forme (23) :

$$I_{hkl} = K.n.LP.|F_{hkl}|^2$$

dans laquelle K est le facteur de mise à l'échelle,
n le facteur de multiplicité du plan considéré,
LP le facteur de Lorentz et de polarisation fonction de l'angle de diffraction et dont l'expression dépend de la nature du montage utilisé, ici :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}$$

F est le facteur de structure de la famille de plans hkl dont l'expression est :

$$F_{hkl} = \Sigma_r f_r \Sigma_n \exp \{- 2\pi i (hx_{rn} + ky_{rn} + lz_{rn})\}$$

x_{rn}, y_{rn}, z_{rn} sont les coordonnées du $n^{ième}$ atome de la $r^{ième}$ famille de Wyckoff, atome dont f_r est le facteur de diffusion.

L'expression du facteur de diffusion doit tenir compte de l'agitation thermique que subissent les atomes dans un cristal et qui affaiblit d'autant l'intensité. Elle s'écrit alors :

$$f_r = f_{o_r} \exp\left(- B_r \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$$

f_{o_r} est le facteur de diffusion de l'atome r au repos,

B_r est le facteur de température ou de Debye - Waller de l'atome r (il varie d'un atome à l'autre et selon les directions).

Ce facteur de diffusion doit, à son tour, être corrigé de deux termes $\Delta f'$ et $\Delta f''$ pour tenir compte de l'effet de dispersion anomale ; les valeurs utilisées sont celles de Cromer (24). Son expression est alors :

$$f_{o_r} = \{(f_o + \Delta f')^2 + \Delta f''^2\}^{\frac{1}{2}}$$

Pour obtenir f_o, nous avons utilisé la fonction de Cromer et Waber (25) :

$$f_o = \sum_{j=1}^{n} a_j \exp\left(- b_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) + c$$

où $n = 4$ et a_j, b_j et c sont des coefficients dépendant de l'atome considéré. Pour l'oxygène, le facteur de diffusion est calculé en utilisant les coefficients de la fonction de Tokonami (26).

Il est possible de simplifier le calcul de l'intensité d'une raie de diffraction X en considérant non pas un facteur de température atomique anisotrope, mais un facteur moyen isotrope supposant une agitation thermique identique dans toutes les directions et pour tous les atomes.

L'expression de l'intensité calculée devient alors :

$$I_{hkl} = K.n.LP \exp\left(- 2B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \left| \sum_r f_{o_r} \sum_n \exp\{- 2\pi i(hx_{rn} + ky_{rn} + lz_{rn})\} \right|^2 .$$

C'est cette expression qui a été utilisée dans le programme de calcul pour ordinateur mis au point au laboratoire dont nous nous sommes servis (27). Dans ce programme sont calculés les facteurs de diffusion, comme il a été dit plus haut ; le facteur de mise à l'échelle K et le facteur de température moyen B le sont par la méthode des moindres carrés pour chacun des cycles de variation qui permettent de déterminer la répartition des atomes dans les différents sites cristallographiques ainsi que leur position, lorsqu'ils peuvent se déplacer. Chaque calcul est caractérisé par un facteur d'incertitude défini par :

$$R = \frac{\Sigma_i \left| I_{obs_i} - I_{calc_i} \right|}{\Sigma_i I_{obs_i}}$$

Il est souhaitable que ce facteur soit aussi petit que possible. Dès qu'il est inférieur à 10 %, les causes d'erreur peuvent provenir aussi de la détermination des facteurs de diffusion et des mesures d'intensité. Aussi nous retiendrons les solutions pour lesquelles le facteur d'incertitude sera inférieur à 10 %, l'accord sur chaque raie étant inférieur à 20 %.

Le cliché de diffraction de $Ba_3Fe_2UO_9$ montre que ce composé est isomorphe de $(NH_4)_3FeF_6$ dont le groupe d'espace est Fm3m (28). Nous avons donné dans le chapitre précédent les positions des atomes pour les différentes familles de Wyckoff de ce groupe d'espace. Il faut noter que dans ce groupe la condition pour qu'une raie existe est que les indices de Miller soient de même parité.

D'une façon analogue au cas des spinelles (29), il est possible de dresser un tableau dans lequel sont données les contributions des différentes familles de Wyckoff au facteur de structure pour des familles de raies classées en fonction de $h^2 + k^2 + l^2$; ceci, bien sûr, dans le cas idéal où x = 1/4 (21).

Tableau II.1.

Classe	$h^2 + k^2 + l^2$	Familles de Wyckoff			
		4 a	4 b	8 c	24 e
a	16n	+ 4	+ 4	+ 8	+ 24
b	16n + 4	+ 4	+ 4	- 8	+ 8
c	16n + 8	+ 4	+ 4	+ 8	- 8
d	16n + 12	+ 4	+ 4	- 8	- 24
e	8n + 3	+ 4	- 4	0	0

Le nombre n est un entier.

Ce tableau est très commode, car il permet de bien voir le rôle joué par les différentes classes de raies et, par suite, de pouvoir effectuer les calculs sur ordinateur avec un maximum d'efficacité. Ainsi, prenons les raies de classe e ; ce sont des raies dont tous les indices sont impairs, seules contribuent au facteur de structure les familles 4a et 4b. Elles vont nous permettre de mettre en évidence un ordre éventuel des cations B et B' répartis sur ces positions (raies de surstructure) ; c'est pourquoi nous les appellerons dans la suite "raies d'ordre". Ces raies d'ordre disparaissent dans deux cas :

1°) présence en même quantité d'atomes semblables sur les sites 4a et 4b, c'est le désordre statistique avec retour à une maille simple ;

2°) proximité des facteurs de diffusion des cations occupant les sites 4a et 4b : il faut alors conserver la maille double, ainsi $Sr_3Fe_2U_{0,5}W_{0,5}O_9$ où l'étude de l'ensemble de la solution solide $Sr_3Fe_2U_{1-x}W_xO_9$ le montre clairement (30).

Les classes b et d sont également intéressantes car ce sont, elles aussi, des classes de "raies diffé-

rence"entre les familles 4a et 4b d'une part, 8c d'autre part. Malheureusement, pour cette même raison, ces raies sont généralement très faibles et sont donc peu utilisables car l'imprécision sur leur détermination est grande. En effet, dans nos composés, les cations utilisés ont des facteurs de diffusion élevés, si nous comparons les intensités des raies de classe b et d à celles des classes a et c pour lesquelles les contributions au facteur de structure des familles 4a, 4b et 8c s'ajoutent, nous observons une grande différence. Nous mettons là en évidence la difficulté principale rencontrée dans nos mesures d'intensité. Si la structure pérovskite ne semble pas, a priori, très compliquée, son étude par mesure d'intensités de raies de diffraction X l'est davantage, puisque les raies susceptibles de nous fournir les indications les plus intéressantes sont faibles. Comme nous le verrons dans le tableau II.2., la raie la plus intense est une raie de classe c, la raie 220, ensuite vient une autre raie de classe c, la raie 422 dont l'intensité est déjà 50 % plus faible, les raies de classe b et d, lorsqu'elles existent, ne dépassent pas 4 à 5 % de la raie 220. Or, les mesures d'intensité de raies ont une précision qui dépend de l'intensité de la raie considérée. Ainsi, lorsque la raie a une intensité comprise entre l'intensité de la raie la plus forte et 20 % de celle-ci, la précision de la mesure est de 3 à 4 % ; pour des intensités de raies comprises entre 10 et 20 % de l'intensité de la raie la plus forte, la précision est de 5 à 8 %. Pour des intensités de raies inférieures à 10 % de l'intensité de la raie la plus forte, la précision est de l'ordre de 20 %. C'est pourquoi nous ne demanderons pas aux calculs d'intensité plus qu'ils ne peuvent nous apporter, à savoir une détermination de l'ordre cristallographique entre les "cations 4a" et "4b" et les positions les plus probables pour les ions susceptibles de se déplacer permettant d'attribuer ainsi au composé le groupe d'espace le plus correct.

Tableau II.2.

Intensités observées et calculées pour $Ba_3 Fe_2 U O_9$

Groupe d'espace Fm3m

Paramètre x de position de l'oxygène : 0,260

(Position 24e)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	12,6	12,0
2 0 0	0,0	0,0
2 2 0	100,0	97,7
3 1 1	8,2	8,7
2 2 2	4,4	4,6
4 0 0	29,6	30,1
3 3 1	4,4	4,4
4 2 0	1,2	0,0
4 2 2	36,7	36,0
5 1 1 / 3 3 3	3,1	2,7
4 4 0	16,8	16,9
5 3 1	2,8	2,8
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,0
6 2 0	15,9	16,0
5 3 3	1,8	1,2
6 2 2	0,0	0,9
4 4 4	6,9	6,3
7 1 1 / 5 5 1	3,2	1,9
6 4 0	0,0	0,0
6 4 2	23,4	24,3
7 3 1 / 5 5 3	5,1	3,3
8 0 0	4,4	4,4
7 3 3	0,0	1,5
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,1
8 2 2 / 6 6 0	21,6	22,8
7 5 1 / 5 5 5	3,0	3,5
6 6 2	0,0	1,0
8 4 0	32,4	32,8

R = 3,6 %

b) Résultats

Pour $Ba_3Fe_2UO_9$, nous donnons dans le tableau II.2. les intensités mesurées et les intensités calculées en adoptant les paramètres suivants :

$x_{Ba} = 0,250$ $\quad$ $x_{O_2} = 0,260$

avec R = 3,6 %

Le groupe d'espace probable est donc Fm3m.

Ce composé est ordonné et, compte tenu de la remarque faite au chapitre I, nous l'écrirons :

$$Ba_3 \{(UFe_{0,5})\ (Fe_{1,5})\}\ O_9$$

8c 4a 4b 24e

Dans le site 4a se trouve donc la totalité de l'uranium et le complément en fer, tandis que le site 4b est totalement occupé par le fer. Toute autre répartition de l'uranium et du fer sur ces sites ne peut conduire qu'à un affaiblissement des intensités des raies impaires. Le site 4a est plus grand que le site 4b, comme le montre le déplacement de l'oxygène (rappel : origine prise en 4a). Ceci ne doit pas nous surprendre, car U^{+6} est bien plus gros que Fe^{+3}.

Nous avons aussi effectué des calculs en considérant le groupe d'espace Pa3. Dans le groupe d'espace Pa3 nous disposons de quatre paramètres de position : le paramètre x de l'alcalino-terreux, les paramètres x, y, z de l'oxygène ; c'est beaucoup par rapport au nombre de raies dont nous disposons, de plus il est très improbable, compte tenu de la symétrie de la structure, que ces paramètres soient indépendants. Pour cette raison, nous avons considéré que le déplacement de l'oxygène ne se faisait pas au hasard, mais suivait une direction $\langle 111 \rangle$, tout comme l'alcalino-

terreux. Donc, si le paramètre de l'oxygène varie de δ, les valeurs correspondantes pour y et z seront $y = z = \delta$. Une considération simple de stabilité de la maille nous a, ensuite, permis de fixer le sens relatif du déplacement de l'oxygène et de l'alcalino-terreux : ils se déplacent en sens inverse. Ainsi, si le déplacement de l'alcalino-terreux le conduit à avoir un paramètre x inférieur à 0,250, le paramètre x de l'oxygène sera supérieur à 0,250 et les paramètres y et z seront positifs. Ceci conduit ici à la solution : $x\ Ba = 0{,}245$; $x\ O_2 = 0{,}260$; $y = z = 0{,}010$ qui n'apporte pas d'amélioration notable aux valeurs des intensités calculées. Ainsi, le facteur d'incertitude pour cette solution vaut également 3,6 %. Les calculs montrent que le paramètre qui a l'influence la plus importante sur les intensités est le paramètre de position de l'oxygène. Ceci semble normal comme nous l'avons déjà dit, compte tenu de la dimension respective des sites 4a et 4b.

II.3. MESURES MAGNETIQUES

II.3.1. Appareillage

Trois appareils ont été utilisés pour la réalisation des mesures magnétiques. Un appareil construit au laboratoire permet la mesure des températures de Curie (disparition de l'aimantation spontanée)(31). Il s'agit d'une balance munie d'un équipage mobile dont le déplacement est suivi par un capteur. Le signal correspondant est envoyé sur un enregistreur de même que l'indication correspondant à la température. Cet appareil est entièrement automatique : la montée en température est linéaire, ce qui permet une bonne détermination des températures de Curie. Deux domaines de température sont couverts, de 77 K à la température ambiante, de la température ambiante à 1200 K.

Un autre appareil, également construit au laboratoire, permet la mesure des susceptibilités magnétiques,

de la température ambiante à 1200 K (32). Il s'agit d'une balance de torsion à suspension horizontale fonctionnant en appareil de zéro où la méthode de Faraday basée sur l'attraction (ou la répulsion) de la substance dans un champ non uniforme est utilisée. Un capteur de déplacement suit l'équipage mobile qu'une bobine de rappel fait revenir à sa position initiale. Le courant nécessaire pour cela développe aux bornes d'une résistance étalon placée en série avec la bobine une différence de potentiel qui est proportionnelle à la force d'attraction (ou de répulsion). La température du four est régulée, ce qui permet d'obtenir des paliers de température suffisamment longs pour autoriser un nombre important de mesures par température choisie. Les lectures de signal et de température se font à l'aide de voltmètres digitaux ; la sensibilité est de l'ordre de 2.10^{-8} u.e.m.c.g.s.

Le troisième appareil utilisé est un magnétomètre à échantillon vibrant, type Foner (33). Cet appareil fonctionne de 4 K à la température ambiante. Il permet de mesurer les susceptibilités et, dans le domaine ferromagnétique, les aimantations. Le principe en est le suivant : un champ magnétique uniforme crée un dipôle magnétique sur l'échantillon. Celui-ci est mis en vibration dans une direction perpendiculaire à ce champ par un système électromagnétique (type membrane de haut parleur). Cette vibration induit un signal alternatif dans deux bobines de mesure placées dans l'entrefer de l'électroaimant ; ce signal, amplifié, est comparé à un signal de référence à l'aide d'une chaîne électronique à détection synchrone. Sur un millivoltmètre digital, un signal, directement proportionnel à l'aimantation, est recueilli.

Il importe d'avoir un champ magnétique uniforme, aussi l'alimentation de l'électroaimant doit-elle être stabilisée en intensité et en tension ; ici, ceci a lieu à 10^{-6} près. Cette alimentation permet d'obtenir différents champs

jusqu'à un champ maximum de 17700 oersteds, sous 300 ampères, dans un entrefer de 51 millimètres de large.

Pour atteindre une température de 4,2 K, il est nécessaire d'utiliser un cryostat. Le fluide cryogénique utilisé est l'hélium pour les températures allant de 4,2 K à 77 K et l'azote pour le domaine 77 K-température ambiante. Une résistance chauffante de 35 ohms située à la base du cryostat permet de faire varier la température et d'obtenir des paliers permettant ainsi des mesures à température constante. La température est détectée à l'aide d'une diode gallium-arsenic, alimentée par un courant stabilisé, dont la résistance varie avec la température ; le signal correspondant est recueilli sur un millivoltmètre digital. Cette diode a été préalablement étalonnée pour différentes valeurs du domaine de température concerné : température d'ébullition de l'hélium 4,2 K, de l'azote 77 K, température de sublimation de CO_2 194 K, température ambiante. Puis, elle a été calibrée par rapport à un échantillon de Gd_2O_3 dont la loi de variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température est linéaire dans ce même domaine de température.

II.3.2. Mesure des susceptibilités paramagnétiques

a) Principe

Comme nous l'avons déjà dit, deux appareils ont été utilisés pour la mesure des susceptibilités. Le premier appareil utilise la méthode de Faraday :

Une masse m_1 de substance de susceptibilité massique χ_1 dans une région de l'espace où l'intensité moyenne du champ est H prend un moment magnétique égal à $m_1\chi_1 H$. Si le champ n'est pas uniforme, la substance tend à se déplacer dans la direction x'x du gradient de champ, elle est alors soumise à une force $f_1 = m_1\chi_1 H\frac{\delta H}{\delta x}$.

Considérons maintenant une autre substance dont la susceptibilité est connue, et plaçons la au même endroit dans le champ. Si sa masse est m_2, elle est soumise à une force $f_2 = m_2 \chi_2 H \frac{\delta H}{\delta x}$.

Par suite $$\chi_1 = \chi_2 \frac{f_1 m_2}{f_2 m_1}$$

La substance étalon utilisée est le pyrophosphate de manganèse $Mn_2P_2O_7$ pour lequel nous avons admis la loi de Curie-Weiss suivante :

$$\frac{1}{\chi_{Mn^{2+}}} = \frac{T + 5}{4,32}$$

Nous avons vu que f_1 et f_2 sont proportionnelles à V_1 et V_2, différences de potentiel développées aux bornes de la résistance étalon. On peut écrire alors :

$$\chi_1 = \chi_2 \frac{V_1 m_2}{V_2 m_1} \qquad \text{soit}$$

$\chi_1 = kV_1$ avec $k = \frac{\chi_2 m_2}{V_2 m_1}$ qui est la constante d'étalonnage.

V_1 et V_2 doivent être corrigées des termes ΔV_1 et ΔV_2 correspondant au diamagnétisme de l'équipage mobile et des ampoules contenant les substances qui sont en silice ; la détermination de ces termes correcteurs est faite préalablement.

Pour le magnétomètre, il est également nécessaire de procéder à un étalonnage. Nous avons utilisé le nickel et le pyrophosphate de manganèse.

Le nickel a une aimantation spécifique à saturation à 293 K de 55 u.e.m.c.g.s./g. Soit s le signal obtenu pour un échantillon de nickel de masse m, s' celui de m' grammes de la substance que l'on mesure de masse molaire M, l'aimantation de la substance est alors

$$I = \frac{55 \cdot m}{s} \cdot s' \qquad \text{soit pour une mole}$$

$$I_M = \frac{55 \cdot m}{s} \cdot s' \cdot \frac{M}{m'} \qquad \text{en u.e.m.c.g.s.}$$

ou encore, en exprimant l'aimantation en magnétons de Bohr par mole

$$I_{\mu_B} = \frac{55 \cdot m}{s} \cdot s' \cdot \frac{M}{m'} \cdot \frac{1}{5585,175}$$

Pour atteindre la susceptibilité paramagnétique molaire, il suffit d'écrire que $I = \chi H$ d'où

$$\chi = \frac{55m}{s} \cdot s' \cdot \frac{M}{m'} \cdot \frac{1}{H}$$

Pour le pyrophosphate de manganèse, si $\chi_{Mn_2P_2O_7}$ est la susceptibilité molaire à la température considérée, s le signal d'un échantillon de masse m, la susceptibilité molaire χ d'une substance de masse molaire M' dont le signal pour m' grammes est s', est donnée par :

$$\chi = \frac{\chi_{Mn_2P_2O_7} \cdot m}{M \cdot s} \cdot s' \cdot \frac{M'}{m'}$$

avec M la masse molaire du pyrophosphate de manganèse

$\frac{\chi_{Mn_2P_2O_7} \cdot m}{M \cdot s}$ est alors la constante d'étalonnage de l'appareil.

Les deux méthodes conduisent à des résultats identiques pour la détermination de la constante d'étalonnage (par exemple : $19,25.10^{-6}$ pour l'une et $19,30.10^{-6}$ pour l'autre) ; elles sont donc utilisées indifféremment.

b) Résultats

Il convient de corriger les valeurs expérimentales obtenues précédemment de la contribution diamagnétique des ions présents dans la molécule, ici $Ba_3Fe_2UO_9$, puisque nous avons dit que nous utiliserions toujours cette formule par souci de commodité. Ces corrections diamagnétiques sont calculées selon la méthode d'Angus-Slater (34). Elle donne pour $Ba_3Fe_2UO_9$ $\chi_D = - 244.10^{-6}$. Nous aurons donc

$$\chi_M = \chi_M^{mes.} - \chi_D$$

Toutes les susceptibilités sont exprimées dans le système u.e.m.c.g.s.

Cependant, lorsque nous avons voulu interpréter les courbes $1/\chi = f(T)$ obtenues de cette façon, nous nous sommes heurtés à certaines difficultés. Les courbes présentaient une concavité tournée vers l'axe des températures, donc ne relevaient pas d'une loi de Curie-Weiss et s'accordaient mal avec une loi de Néel. Les mesures de la susceptibilité de $Ba_3In_2UO_9$ et de $Ba_3Sc_2UO_9$ que nous avons faites ainsi que celles effectuées au laboratoire sur Ba_2MgUO_6 et Ba_2ZnUO_6 (15) nous ont conduit à admettre une contribution paramagnétique indépendante de la température de l'uranium à l'état d'oxydation VI. C'est ainsi que nous avons trouvé pour

$Ba_3In_2UO_9$	232.10^{-6}
$Ba_3Sc_2UO_9$	230.10^{-6}
Ba_3UO_6	232.10^{-6}
Sr_3UO_6	260.10^{-6}
$BaUO_4$	170.10^{-6}

valeurs à rapprocher de celles trouvées par Dianoux dans les fluorures mixtes $NaUF_7$ et Na_2UF_8 respectivement 120 et 150.10^{-6} (35). Ce paramagnétisme de Van Vleck (36) pourrait être dû à une anisotropie instantanée de l'octaèdre

d'oxygène entourant l'uranium de la même manière que dans le fluorure mixte $NaUF_7$ où les anions fluorure ont un mouvement de rotation autour de l'uranium. Pour $Ba_3Fe_2UO_9$, nous avons pris comme valeur de cette susceptibilité paramagnétique 230.10^{-6}, ce qui ramène la correction χ_D à appliquer à 14.10^{-6}. La courbe $1/\chi = f(T)$ tracée figure II.1. correspond à des susceptibilités corrigées de cette façon.

Ces valeurs expérimentales portées dans un programme de calcul utilisant la méthode des moindres carrés permettent de déterminer les paramètres C, $1/\chi_o$, σ et θ de l'équation

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_o} - \frac{\sigma}{T - \theta}$$

proposée par Néel (37) caractérisant les composés ferrimagnétiques qui donne une interprétation correcte de la courbe expérimentale.

Néel, s'appuyant sur l'approximation du champ moléculaire de Weiss, a montré en effet que l'on pouvait écrire, dans un système à deux sous-réseaux A et B, l'action des voisins d'un ion A sur celui-ci comme étant la somme de deux termes, le premier dû à l'action des voisins A proportionnel au moment magnétique moyen de ces ions A et à leur nombre, le second provenant des voisins B proportionnel à leur moment magnétique moyen et à leur nombre, ce qui conduit à :

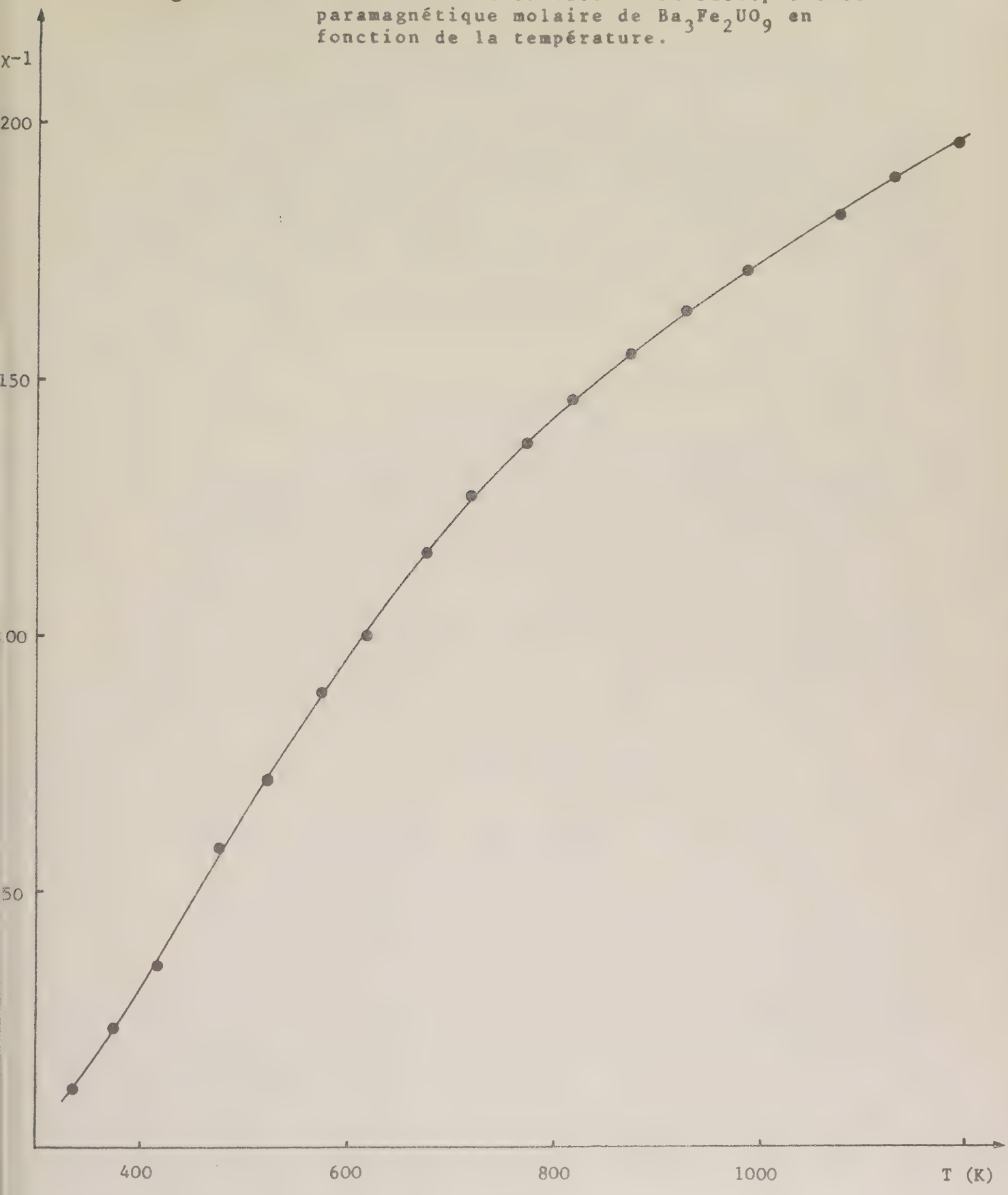
$$\vec{h}_A = n\,(\alpha\lambda\vec{I}_A - \mu\vec{I}_B)$$

de même pour B :

$$\vec{h}_B = n\,(\beta\mu\vec{I}_B - \lambda\vec{I}_A)$$

avec λ la fraction d'ions porteurs de moment dans le sous-réseau A et μ la fraction d'ions porteurs de moment dans le sous-réseau B, tels que $\lambda + \mu = 1$. Les coefficients n, $n\alpha$ et $n\beta$ caractérisent les interactions entre les sous-

Figure II.1. Variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire de $Ba_3Fe_2UO_9$ en fonction de la température.



réseaux A et B et à l'intérieur de chaque sous-réseau (n est essentiellement positif).

Les aimantations $\vec{I}_A$ et $\vec{I}_B$ sont obtenues en considérant les ions A et B soumis à un champ magnétique, somme géométrique du champ appliqué $\vec{H}$ et du champ moléculaire $\vec{h}$. Dans la région paramagnétique où C est la constante de Curie de ces ions, on peut écrire :

$$\vec{I}_A = \frac{C}{T} (\vec{H} + \vec{h}_A)$$

$$\vec{I}_B = \frac{C}{T} (\vec{H} + \vec{h}_B)$$

Les interactions entre les sous-réseaux A et B n'étant pas négligeables, on peut écrire que l'aimantation résultante $\vec{I}$ est

$$\vec{I} = \lambda \vec{I}_A + \mu \vec{I}_B$$

Compte tenu de toutes ces relations, en éliminant $\vec{I}_A$, $\vec{I}_B$, $\vec{h}_A$, et $\vec{h}_B$ entre elles, et sachant que, dans le domaine paramagnétique $\vec{I} = \chi \vec{H}$, il vient

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_o} - \frac{\sigma}{T - \theta}$$

avec

$$\frac{1}{\chi_o} = n(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta)$$

$$\sigma = n^2 C \lambda\mu \{\lambda (1+\alpha) - \mu (1+\beta)\}^2$$

$$\theta = nC\lambda\mu (2+\alpha+\beta)$$

Ces relations vont nous permettre, comme nous le verrons plus loin, de déterminer n, α et β à partir des coefficients C, $\frac{1}{\chi_o}$, σ et θ.

L'équation $1/\chi = f(T)$ proposée ici est l'équation d'une hyperbole asymptote à la droite

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_o}$$

Cette droite coupe l'axe des températures en un point d'abscisse $\theta_a = - C/\chi_o$ appelé point de Curie asymptotique.

Le point θ_p où l'hyperbole coupe l'axe des températures est appelé point de Curie paramagnétique ou point d'ordre. Il est donné par :

$$\theta_p = \frac{nC}{2} \left(\lambda\alpha + \mu\beta + \sqrt{(\lambda\alpha - \mu\beta)^2 + 4\lambda\mu}\right)$$

Si θ_p est négatif (interactions faibles) le composé reste paramagnétique jusqu'au zéro absolu. S'il est positif (interactions moyennes et fortes), la susceptibilité en ce point tend vers l'infini et en dessous apparaît une aimantation spontanée, c'est le ferrimagnétisme (d'abord considéré par Néel comme un antiferromagnétisme non compensé, mais il semble plus juste de considérer l'antiferromagnétisme comme un ferrimagnétisme compensé (38)). Notons, dès à présent, que pour $\theta_p = 0$: $\alpha\beta = 1$.

Pour $Ba_3Fe_2UO_9$, nous avons obtenu comme valeurs des paramètres de l'équation hyperbolique :

$$\frac{1}{\chi_o} = 89 \qquad \sigma = 21.000 \qquad \theta = 247$$

pour une valeur de la constante de Curie C fixée à 4,37, valeur théorique pour l'ion Fe^{3+}.

En effet, l'action du champ cristallin sur les ions des métaux de la première série de transition lève la dégénérescence des orbitales de façon très importante de sorte que seul l'état fondamental est peuplé d'une manière significative. Il convient donc de déterminer le terme fondamental de l'ion de transition. Pour l'ion libre Fe^{3+}, le terme fondamental est ^6S ; dans nos composés les ligands sont des anions oxygène constituant un champ octaédrique faible (39, 40), le terme fondamental devient donc $^6A_{1(g)}$

(au lieu de $^2T_{2(g)}$ dans un champ fort) sans dégénérescence orbitale. Dès lors, le moment effectif de l'ion Fe^{3+} en coordinence octaédrique est le même que celui de l'ion libre. Il est calculé à l'aide de la formule dite du "moment de spin seulement".

$$\mu_{eff} = 2\sqrt{S\ (S+1)}\ \mu_B \qquad \text{avec } S = 5/2$$

$$\mu_{eff} = 5,92\ \mu_B$$

Si nous considérons ce moment comme constant dans le domaine de température étudié, la constante de Curie C est fixée puisque

$$C = \frac{N\mu^2_{eff}}{3\ k} = 4,37$$

Remarquons que la détermination des constantes de l'équation hyperbolique est délicate car il faut un nombre de points expérimentaux espacés régulièrement et bien répartis sur l'ensemble de la courbe. Or, la partie haute température de la courbe est relativement réduite, ce qui ne peut conduire à une bonne détermination expérimentale de la constante de Curie et par conséquent, des autres paramètres. C'est pour toutes ces raisons que nous avons préféré fixer la constante de Curie du fer.

II.3.3. Mesure des aimantations spontanées

a) Principe

Il est simple. Pour ces mesures, le magnétomètre à échantillon vibrant est utilisé. Nous réalisons des paliers de température au cours desquels nous faisons varier le champ appliqué à l'échantillon. On obtient ainsi, si s est le signal enregistré, des courbes s = f(H) à température constante. Puisque ceci est effectué à différentes températures, nous obtenons également des courbes s = f(T) à champ constant. Si le composé étudié est facilement saturé

on peut atteindre ainsi l'aimantation à saturation I_s par extrapolation à $1/H = 0$ des courbes $I = f(1/H)_T$ et par suite, l'aimantation à saturation au zéro absolu, par extrapolation à 0 K de la courbe $I_s = f(T)$ (Rappel : I est proportionnel à s, voir paragraphe II.3.2.a).

b) Résultats

La figure II.2. montre la courbe $I = f(1/H)$, tandis que sur la figure II.3. est représentée la courbe $I_s = f(T)$ pour $Ba_3Fe_2UO_9$. On obtient une aimantation à saturation au zéro absolu de $4,65\mu_B$. Ce n'est pas $5\ \mu_B$, valeur attendue pour une "mole" $Ba_3Fe_2UO_9$ en considérant que tous les moments sont parallèles au zéro absolu dans un sous-réseau donné et anti-parallèles entre les deux sous-réseaux. Nous proposerons plus loin une explication possible de cet écart. Mais la question qu'il est permis de se poser dès maintenant est de savoir si la courbe $I_s = f(T)$ est en accord avec les résultats obtenus dans le domaine paramagnétique dans le cadre du ferrimagnétisme.

Nous avons dit précédemment qu'à partir des coefficients C, $1/\chi_o$, σ et θ de l'équation $1/\chi = f(T)$, il était possible de déterminer n, α et β. En effet, il vient :

$$n = \frac{1}{\chi_o} + \frac{\theta}{C} \pm (\mu-\lambda)\ \left(\frac{\sigma}{C\lambda\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha = \frac{\frac{\theta}{C\lambda} \pm \left(\frac{\sigma}{C\lambda\mu}\right)^{\frac{1}{2}}}{n} - 1$$

$$\beta = \frac{\frac{\theta}{C\mu} \pm \left(\frac{\theta}{C\lambda\mu}\right)^{\frac{1}{2}}}{n} - 1$$

Deux solutions pour n, α, β sont obtenues mais une seule est acceptable. Ainsi nous avons trouvé pour $Ba_3Fe_2UO_9$

1ère solution : $n = 173$ $\quad \alpha = -1$ $\quad \beta = -0,13$

2ème solution : $n = 60$ $\quad \alpha = 2,74$ $\quad \beta = -2,25$

avec $\lambda = 0,25$ et $\mu = 0,75$ (ordre total entre les sites 4a et 4b).

Figure II.2. Extrapolation de l'aimantation à champ infini de $Ba_3Fe_2UO_9$.

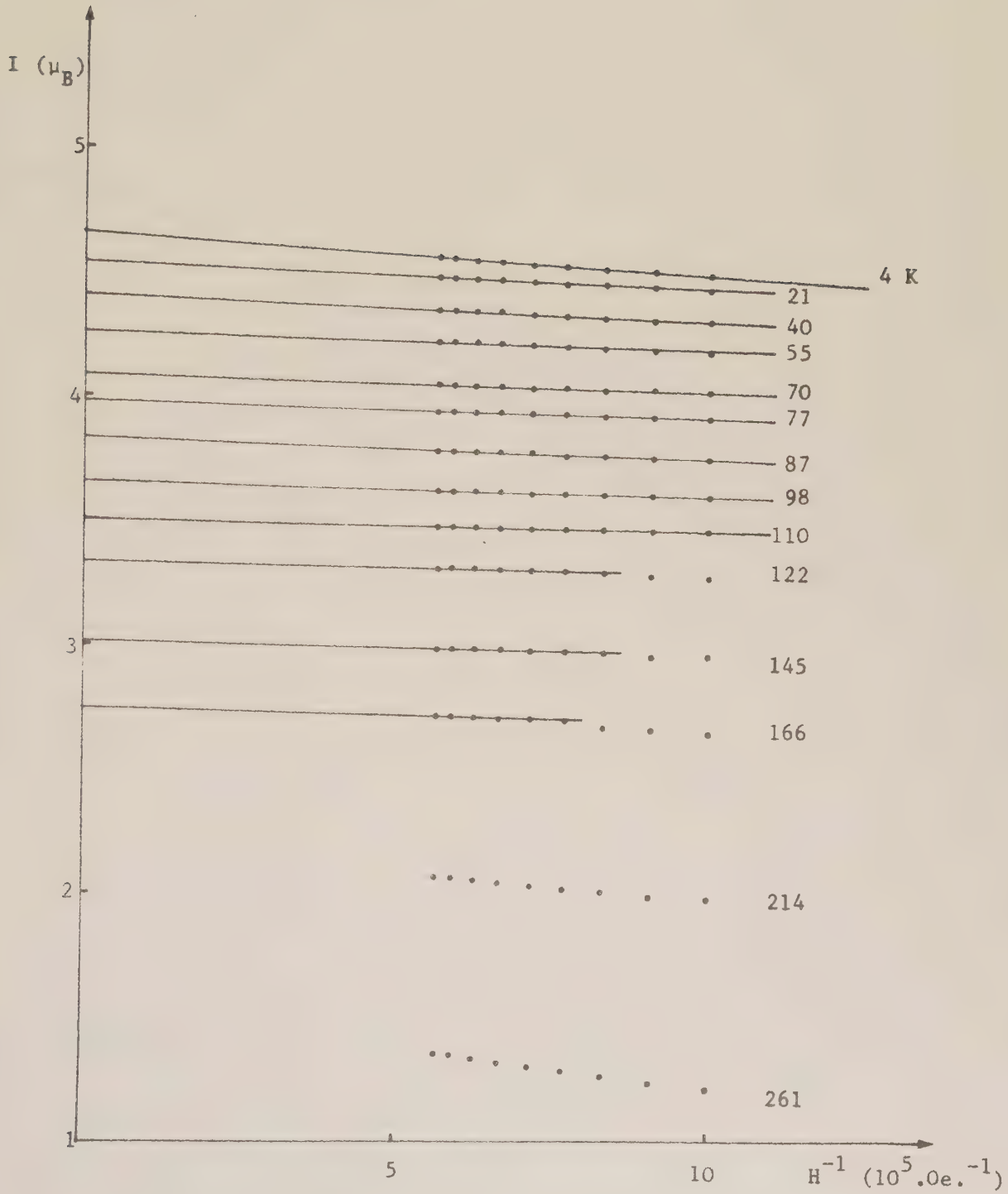
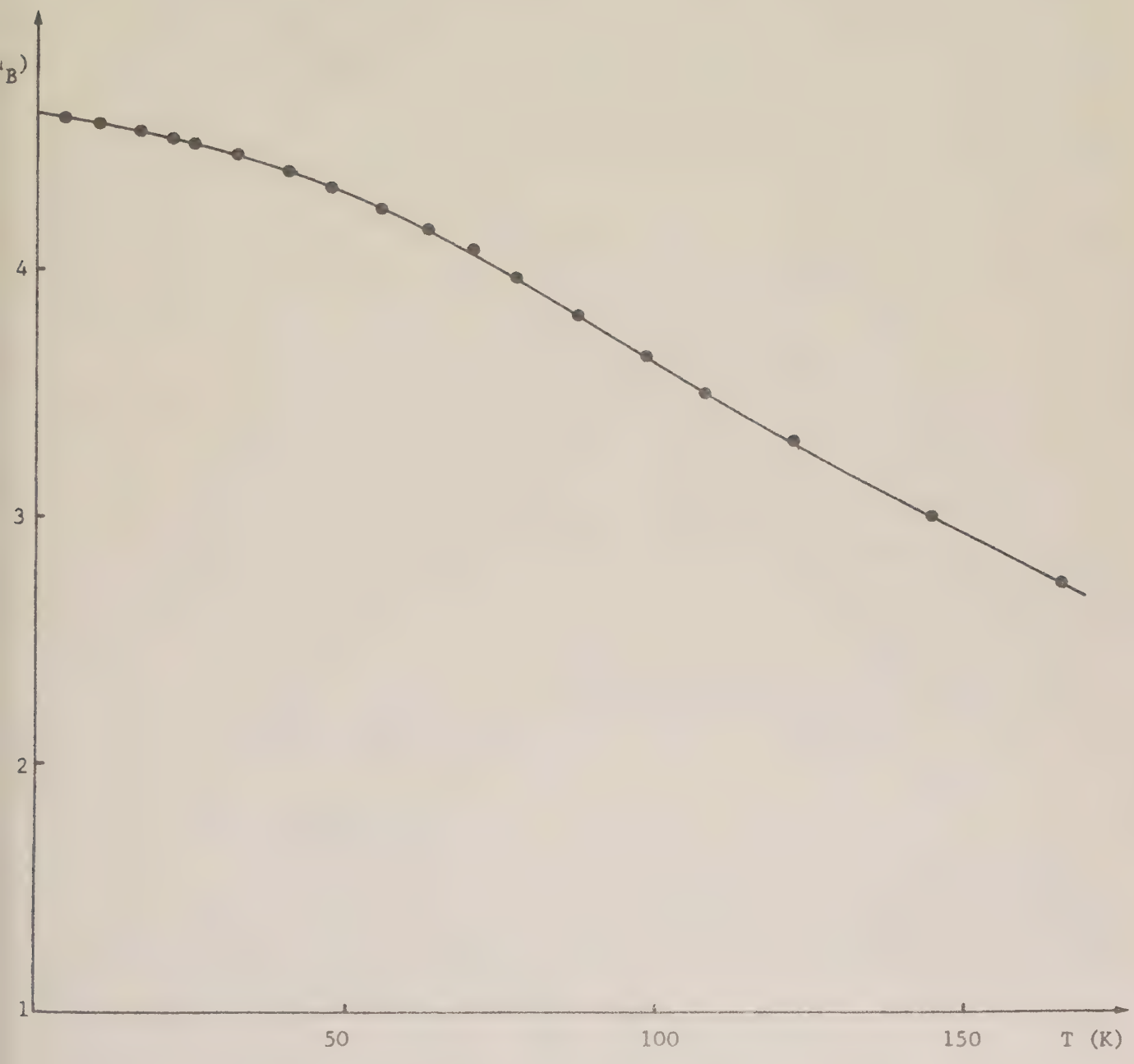


Figure II.3. Variation de l'aimantation à saturation de $Ba_3Fe_2UO_9$ en fonction de la température.



Seule la première est correcte, comme nous allons le voir. En effet, il faut maintenant reporter ces valeurs sur le diagramme α , β (41). Ce diagramme est obtenu en portant β en fonction de α, la branche négative de l'hyperbole $\alpha\beta = 1$ (alors $\theta_p = 0$) délimite deux régions du plan : dans la région contenant l'origine où θ_p est positif, il y a apparition du ferrimagnétisme, dans l'autre θ_p est négatif, le composé reste paramagnétique.

Sur ce diagramme (Fig. II.4.) sont également portées les demi-droites

S D d'équation $\lambda(\alpha+1) = \mu(\beta+1)$

C K d'équation $\lambda(\alpha-1) = \mu(\beta-1)$

S H d'équation $\beta = -1$

C F d'équation $\alpha = -\frac{\mu}{\lambda}$

C E d'équation $\beta = -\frac{\lambda}{\mu}$

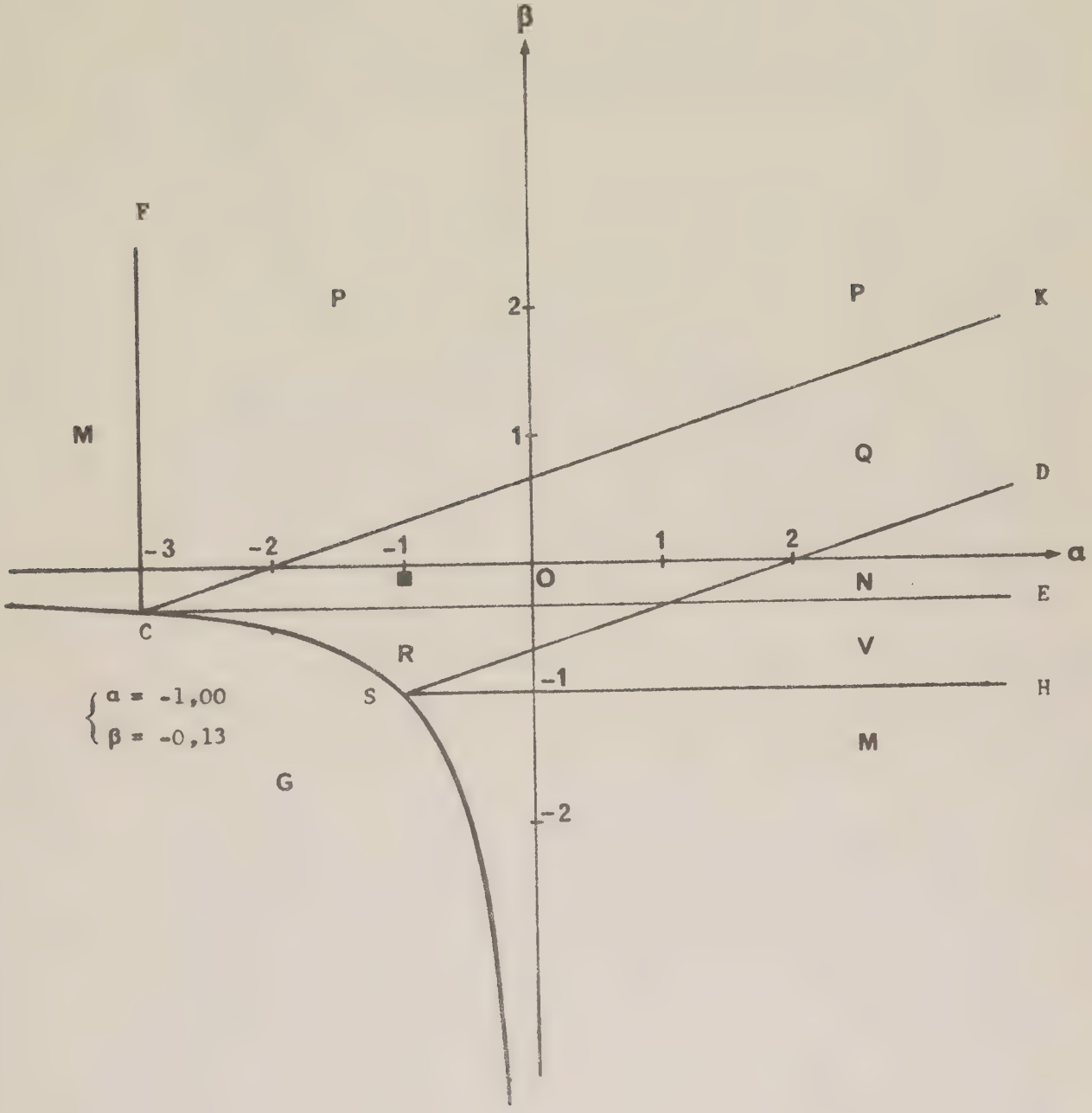
qui délimitent des domaines dans lesquels la variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température suit une loi différente ; chaque type de variation est caractérisé par une lettre. Ainsi, la courbe expérimentale $I_s = f(T)$ est une courbe de type Q, le point représentatif de α,β pour $Ba_3Fe_2UO_9$ se trouvant dans la région correspondante du diagramme.

II.4. CONCLUSION

L'étude cristallographique montre que $Ba_3Fe_2UO_9$ est un composé à structure pérovskite de paramètre 8,250 Å et de groupe d'espace Fm3m. Il est totalement ordonné avec la distribution suivante :

	Ba_3	$\{ (UFe_{0,5}) (Fe_{1,5}) \}$		O_9
positions de Wyckoff	8c	4a	4b	24e

Figure II.4. $Ba_3Fe_2UO_9$. Diagramme α,β



Le site 4a contenant l'uranium et le quart du fer est notablement plus grand que le site 4b contenant les trois quarts restants du fer, ce que confirme la valeur du paramètre de position de l'oxygène 0,260 par rapport à la valeur idéale 0,250. L'octaèdre "4a" a donc grandi au détriment de l'octaèdre "4b", le volume total étant conservé.

La courbe $1/\chi = f(T)$ et la détermination d'un point de Curie à 299 K laissent prévoir pour ce composé un comportement ferrimagnétique. Dans cette hypothèse, l'aimantation à saturation au zéro absolu devrait être de 5 μ_B, si l'on se réfère aux résultats de l'étude cristallographique, puisque nous avons dans le sous-réseau 4b 1,5 Fe^{3+} et dans le sous-réseau 4a 0,5 Fe^{3+}, soit une différence de 1 Fe^{3+}. Or, la mesure donne une valeur de 4,65 μ_B donc un écart de 0,35μ_B avec la valeur théorique. Plusieurs interprétations qualitatives peuvent être proposées pour justifier cette différence.

Il est permis de penser tout d'abord à un léger déficit en oxygène, nous aurions alors dans la molécule un peu d'uranium à l'état d'oxydation V, d'où une diminution de l'aimantation à saturation au zéro absolu, puisqu'on peut attribuer à U^V un moment de 1 μ_B (42). Il faudrait qu'il y ait 40 % de l'uranium dans cet état pour arriver à ce résultat, ce qui semble beaucoup. A l'inverse, imaginons une légère suroxydation, il pourrait y avoir présence de Fe^{+4} dans le site 4b, ce qui entrainerait une diminution de l'aimantation à saturation au zéro absolu. De plus, il y aurait rejet de $BaUO_4$ puisque

$$Ba_3Fe_2UO_9 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2\ BaFeO_3 + BaUO_4$$

$BaFeO_3$ et $Ba_3Fe_2UO_9$ entrant alors en solution solide.

La suite de notre étude, si elle nous a permis de mettre en évidence l'importance de la stoechiométrie en oxygène, nous a contraint à abandonner cette hypothèse dans ce cas précis.

Il est permis de penser également que la présence de l'uranium VI, ion diamagnétique sur le site 4a, entraîne une certaine désorientation des moments élémentaires sur le site 4b, dès lors la contribution à l'aimantation résultante du sous-réseau 4b serait diminuée d'autant, d'une manière analogue à ce qui a été observé par Geller dans les grenats (43).

Il semble bien, en effet, que le responsable de cette diminution de l'aimantation soit l'uranium VI. Il faut considérer alors les groupements UO_6 et leur rôle dans les interactions entre cations porteurs de moment. Nous avons vu que le comportement ferrimagnétique de $Ba_3Fe_2UO_9$ s'expliquait par la présence de deux sous-réseaux d'ions magnétiques et de leurs interactions. Lorsque nous avons décrit le modèle proposé par Néel, nous avons mentionné les interactions entre ces deux sous-réseaux et les interactions à l'intérieur de chaque sous-réseau. Mais ces interactions, comment peuvent-elles s'effectuer ? Les interactions directes entre ions porteurs de moment sont à exclure, étant données les distances entre voisins immédiats (ici : 6,01 Å). Un mécanisme d'interaction par superéchange s'impose donc. Dans ce mécanisme, l'interaction entre ions magnétiques se fait par l'intermédiaire des électrons des ions diamagnétiques qui les séparent. Il peut s'agir soit d'un couplage par délocalisation type Kramers, soit par corrélation simple ou double (44, 45). Ces interactions se font ici à 180° essentiellement (règle d'Anderson). Quel que soit le mécanisme utilisé, il aboutit pour les ions Fe^{3+} à un couplage antiferromagnétique, même dans le cas où les interactions se font, non pas par un anion oxygène, mais par un groupement BO_6 où B est un ion tel que W^{+6} ou Te^{+6}, ou bien encore Co^{III} ou Rh^{III} de bas spin. Ici, il s'agit de U^{+6} et, d'après Goodenough (46), le cas est différent : en effet, la liaison U - O a un caractère

fortement covalent, ce qui entraîne un transfert électronique partiel de l'oxygène vers l'uranium qui stabilise les orbitales 5f, vacantes dans l'uranium VI à l'état fondamental. Il faut donc admettre un léger peuplement des orbitales 5f, c'est-à-dire une contribution de l'état $5f^1$ à côté de l'état $5f^0$. Cependant, la délocalisation électronique reste faible, le recouvrement entre l'orbitale pσ de l'oxygène et les orbitales 5f de l'uranium étant peu important ; par suite, les électrons restent localisés, la fraction transférée l'étant dans une orbitale essentiellement atomique. Cette possibilité entraîne un couplage ferromagnétique entre les ions Fe^{3+} par l'intermédiaire de ce groupement UO_6 (par couplage ferromagnétique entre Fe^{3+} et l'état $5f^1$ de U^{VI}) qui possède alors un moment propre. La conséquence est un renforcement de l'aimantation du sous-réseau 4a, donc un affaiblissement de l'aimantation résultante.

Si l'on se réfère aux valeurs des coefficients de champ moléculaire trouvées pour $Ba_3Fe_2UO_9$ ($\alpha = -1$ et $\beta = -0{,}13$ pour $n = 173$), nous constatons un couplage antiferromagnétique à l'intérieur des sous-réseaux 4a et 4b, la valeur pour le sous-réseau 4b étant très faible par rapport à celle du sous-réseau 4a, ce qui montre bien le rôle joué par les groupements UO_6 dans les interactions entre ions porteurs du sous-réseau 4b (affaiblissement du couplage antiferromagnétique).

Ce rôle est d'ailleurs confirmé, de manière encore plus éclatante, dans les pérovskites Ba_2MUO_6 où M est Mn^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+} qui ont des propriétés ferromagnétiques (47). Pour terminer, une remarque s'impose; le couplage de type ferromagnétique qu'entraîne cette sorte de "don en retour" de l'oxygène sur l'uranium VI est-il toujours le même ?

ou bien, dépend-il de la nature des ions immédiatement voisins des groupements UO_6 ? Nous pensons apporter un élément de réponse avec l'étude des solutions solides $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$ et $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xUO_9$.

C H A P I T R E III

SUBSTITUTION DU CATION SUR LE SITE DE COORDINENCE 12 :

LA SOLUTION SOLIDE $Ba_{3-x}\ Sr_x\ Fe_2\ U\ O_9$

L'étude de cette solution solide a été entreprise pour illustrer le rôle joué par le cation A et son influence sur les propriétés cristallographiques et magnétiques des composés à structure pérovskite $Ba_{3-x}Sr_xFe_2UO_9$.

III.1. PREPARATION

La méthode de synthèse utilisée pour préparer les différents termes de la solution solide est la même que celle employée pour préparer $Ba_3Fe_2UO_9$. L'équation de synthèse est ici :

$$(3-x)\ BaCO_3 + x\ SrCO_3 + Fe_2O_3 + \frac{1}{3}\ U_3O_8 + \frac{1}{6}\ O_2$$

$$\rightarrow \quad Ba_{3-x}\ Sr_x\ Fe_2\ U\ O_9 \ + \ 3\ CO_2$$

Nous avons préféré ici aussi utiliser le carbonate de strontium plutôt que l'oxyde SrO pour les mêmes raisons que dans le cas du baryum.

Nous aurions pu également préparer ces différents termes par mélange des termes extrêmes $Ba_3Fe_2UO_9$ et $Sr_3Fe_2UO_9$. Cette méthode est d'ailleurs beaucoup plus rapide, cependant, nous avons préféré la synthèse directe qui permet une meilleure détermination de x puisqu'elle est indépendante de la composition des termes extrêmes qui est susceptible d'introduire une erreur systématique.

Les phases obtenues sont exemptes d'impuretés et bien cristallisées.

III.2. MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES

III.2.1. Mesure des paramètres

Les mesures de paramètres effectuées, comme il a été dit précédemment, conduisent à la courbe a = f(x) (Fig.III.1.).

La variation paramétrique est continue ; la courbe est légèrement incurvée, ce qui est observé dans la plupart des solutions solides de substitution de ce type, l'écart à une variation strictement proportionnelle du paramètre étant au maximum de 8.10^{-3} Å. Ceci montre bien, s'il était nécessaire, que la loi de Végard ne s'applique rigoureusement que dans des cas très particulier. Cette variation paramétrique pourrait, peut-être, être expliquée par des considérations thermodynamiques sur la stabilité des mailles liées aux déplacements des ions dans ces dernières, et même à des distorsions locales provoquées par la présence sur des sites identiques de cations de dimension différente.

III.2.2. Mesure des intensités de raies de diffraction X

Les mesures des intensités de raies ont été effectuées sur un assez grand nombre de termes de la solution solide, car les études réalisées sur $Sr_3Fe_2UO_9$ laissaient prévoir un changement de groupe d'espace au cours de la substitution (30, 48). Il était donc intéressant de déterminer la valeur de x pour laquelle s'opérait un tel changement.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.1. et dans les tableaux suivants III.2.a, b, c, d sont données les valeurs des intensités calculées pour quelques termes seulement.

Figure III.1. Variation du paramètre cristallin de la solution solide $Ba_{3-x}Sr_xFe_2UO_9$.

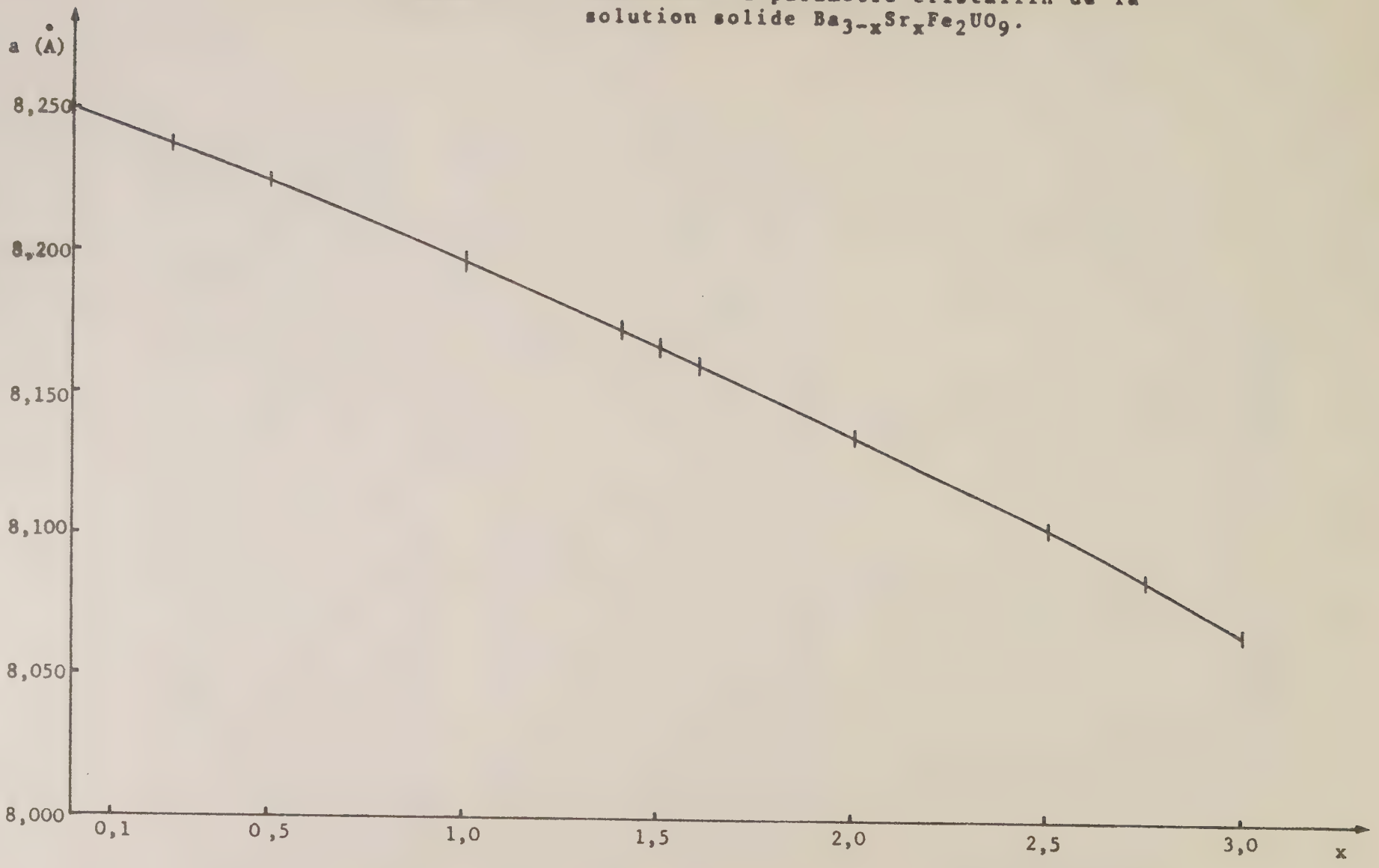


Tableau III.1.

x	Position du cation en 8c	Position de l'oxygène		R Z
		x	y = z	
0	0,250	0,260	0,000	3,6
0,5	0,245	0,255	0,005	6,2
1	0,240	0,255	0,005	8,2
1,5	0,235	0,260	0,010	2,9
2	0,235	0,260	0,010	7,9
2,5	0,235	0,260	0,010	7,1
3	0,235	0,260	0,010	6,2

L'intensité des raies d'indice hkl impairs montre que l'ordre reste total pour l'ensemble de la solution solide. Ces raies sont les plus sensibles au changement de groupe d'espace Fm3m → Pa3. Leurs intensités sont relativement faibles (10 Z de celle de la raie la plus intense), aussi la détermination de ce changement en est-elle plus délicate. C'est pourquoi nous avons choisi comme pas de variation pour les paramètres de position 0,005. On peut donc considérer les positions comme données à $\pm$ 0,0025.

Le tableau III.1. appelle plusieurs remarques : rappelons nous, tout d'abord, les résultats trouvés pour $Ba_3Fe_2UO_9$: l'alcalino-terreux a pour paramètre x = 0,250 l'oxygène 0,260. Ici, le premier terme substitué donne un déplacement du paramètre de l'alcalino-terreux de - 0,005, soit une position x = 0,245. Nous devons, dès lors, considérer comme groupe d'espace rendant compte de la structure non plus Fm3m mais Pa3 qui est un sous-groupe de Fm3m.

Tableau III.2.a

Intensités observées et calculées pour $Ba_2 Sr Fe_2 U O_9$

Groupe d'espace Pa3

Paramètre x de position du baryum : 0,240 (Position 8c)

Paramètres de position de l'oxygène : x = 0,255 ; y = z = 0,005

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	13,8	14,5
2 0 0	0,9	0,6
2 2 0	100,0	110,6
3 1 1	10,1	10,0
2 2 2	2,8	3,3
4 0 0	33,7	36,6
3 3 1	5,7	5,0
4 2 0	0,0	0,3
4 2 2	43,8	44,2
5 1 1 / 3 3 3	4,6	3,4
4 4 0	20,8	20,9
5 3 1	4,1	3,4
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,2
6 2 0	17,3	18,2
5 3 3	2,0	1,4
6 2 2	0,0	0,3
4 4 4	6,9	6,6
7 1 1 / 5 5 1	3,8	2,0
6 4 0	0,0	0,1
6 4 2	20,3	21,7
7 3 1 / 5 5 3	3,4	2,8
8 0 0	3,7	3,4
7 3 3	1,0	0,9
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,2
8 2 2 / 6 6 0	12,3	13,1
7 5 1 / 5 5 5	3,0	1,9
6 6 2	0,0	0,1
8 4 0	12,0	12,2
9 1 1 / 7 5 3	4,0	2,8
8 4 2	0,0	0,2
6 6 4	9,2	9,3
9 3 1	2,3	1,8
8 4 4	14,0	15,0
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	4,7	3,7
10 0 0 / 8 6 0	0,0	0,2
10 2 0 / 8 6 2	38,9	42,9

R = 8,2 %

Tableau III.2.b

Intensités observées et calculées pour $Ba_{1,5}\ Sr_{1,5}\ Fe_2\ U\ O_9$

Groupe d'espace Pa3

Paramètre x de position du baryum : 0,235 (Position 8c)

Paramètres de position de l'oxygène : x = 0,260 ; y = z = 0,010 (Position 24d)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	12,8	13,0
2 0 0	1,4	1,4
2 2 0	100,0	100,0
3 1 1	9,2	9,7
2 2 2	2,1	2,1
4 0 0	30,8	32,1
3 3 1	4,9	5,3
4 2 0	1,2	0,9
4 2 2	37,7	37,5
5 1 1 / 3 3 3	3,8	3,1
4 4 0	17,4	17,4
5 3 1	4,0	3,0
6 0 0 / 4 4 2	0,9	0,6
6 2 0	15,0	14,7
5 3 3	1,4	1,4
6 2 2	0,0	0,0
4 4 4	5,1	5,3
7 1 1 / 5 5 1	2,2	1,9
6 4 0	0,0	0,3
6 4 2	16,1	16,8
7 3 1 / 5 5 3	3,5	2,7
8 0 0	2,5	2,5
7 3 3	1,0	0,8
8 2 0 / 6 4 4	0,9	0,7
8 2 2 / 6 6 0	9,6	9,7
7 5 1 / 5 5 5	2,1	1,7
6 6 2	0,0	0,0
8 4 0	8,8	8,9
9 1 1 / 7 5 3	3,6	2,9
8 4 2	1,4	0,9
6 6 4	7,3	6,8
9 3 1	2,3	1,5
8 4 4	9,8	10,7
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	4,5	3,6
10 0 0 / 8 6 0	0,0	1,0
10 2 0 / 8 6 2	31,0	30,4

R = 2,9 %

Tableau III.2.c

Intensités observées et calculées pour $Ba\ Sr_2\ Fe_2\ U\ O_9$

Groupe d'espace Pa3

Paramètre x de position du baryum : 0,235 (Position 8c)

Paramètres de position de l'oxygène : x = 0,260 ; y = z = 0,01

(Position 24d)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	15,8	14,8
2 0 0	3,1	2,9
2 2 0	100,0	106,6
3 1 1	10,9	11,2
2 2 2	1,9	1,7
4 0 0	33,5	35,4
3 3 1	5,4	6,1
4 2 0	1,7	1,7
4 2 2	41,6	41,3
5 1 1 / 3 3 3	4,3	3,7
4 4 0	20,5	19,8
5 3 1	4,4	3,7
6 0 0 / 4 4 2	1,4	1,0
6 2 0	15,9	16,7
5 3 3	1,8	1,8
6 2 2	0,0	0,0
4 4 4	5,7	6,2
7 1 1 / 5 5 1	2,3	2,4
6 4 0	0,0	0,6
6 4 2	19,0	19,9
7 3 1 / 5 5 3	3,5	3,4
8 0 0	3,4	3,1
7 3 3	1,5	1,1
8 2 0 / 6 4 4	1,5	1,1
8 2 2 / 6 6 0	11,0	12,0
7 5 1 / 5 5 5	2,8	2,2
6 6 2	0,0	0,1
8 4 0	10,2	11,4
9 1 1 / 7 5 3	4,4	3,9
8 4 2	2,1	1,5
6 6 4	8,3	8,8
9 3 1	3,3	2,2
8 4 4	10,9	14,3
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	5,4	5,1
10 0 0 / 8 6 0	1,2	1,7
10 2 0 / 8 6 2	35,2	42,3

Tableau III.2.d

Intensités observées et calculées pour $Sr_3 Fe_2 U O_9$

Groupe d'espace Pa3

Paramètre x de position du baryum : 0,235 (Position 8c)

Paramètres de position de l'oxygène : x = 0,260 ; y = z = 0,010 (Position 24d)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	17,7	17,0
2 0 0	7,0	7,3
2 2 0	100,0	100,5
3 1 1	12,0	12,0
2 2 2	1,0	0,7
4 0 0	28,8	32,3
3 3 1	5,9	6,1
4 2 0	4,0	3,2
4 2 2	34,8	34,0
5 1 1 / 3 3 3	4,0	3,4
4 4 0	13,6	15,6
5 3 1	4,0	3,2
6 0 0 / 4 4 2	2,0	1,5
6 2 0	11,0	12,1
5 3 3	1,5	1,4
6 2 2	0,3	0,0
4 4 4	4,0	4,3
7 1 1 / 5 5 1	2,4	1,8
6 4 0	1,4	0,7
6 4 2	12,0	12,6
7 3 1 / 5 5 3	3,0	2,4
8 0 0	1,8	1,9
7 3 3	1,2	0,7
8 2 0 / 6 4 4	2,2	1,2
8 2 2 / 6 6 0	7,4	6,8
7 5 1 / 5 5 5	2,0	1,4
6 6 2	0,0	0,1
8 4 0	5,6	6,2
9 1 1 / 7 5 3	5,6	2,3
8 4 2	0,0	1,3
6 6 4	5,1	4,4
9 3 1	2,3	1,2
8 4 4	7,1	7,1
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	5,9	2,8
10 0 0 / 8 6 0	0,0	1,3
10 2 0 / 8 6 2	21,4	20,9

R = 6,2 %

Donc, dès le début de la substitution, nous changeons de groupe d'espace ; ceci n'est pas tellement surprenant si nous nous rappelons que pour $Ba_3Fe_2UO_9$ nous pouvions avoir également une solution acceptable en adoptant comme groupe d'espace Pa3. Jusqu'en x = 1,5, le déplacement de l'alcalino-terreux croît avec la substitution pour atteindre la valeur 0,235 du paramètre de position. Ensuite, jusqu'à x = 3, ce paramètre ne varie plus. L'oxygène, quant à lui, de x = 0,5 à x = 1,5 a une position fixe à x = 0,255 y = z = 0,005, puis de x = 1,5 à x = 3, il retrouve sensiblement la même position que pour $Ba_3Fe_2UO_9$.

La signification de ces déplacements ne semble pas très évidente. Comme nous l'avons vu au chapitre II, nous disposons dans le groupe d'espace Pa3 de quatre degrés de liberté. Pour simplifier le problème, nous avons émis l'hypothèse suivante : l'alcalino-terreux se déplaçant suivant la direction $\langle 111 \rangle$, il en est de même pour l'oxygène mais en sens opposé (stabilité de la maille). Il est évident que les sites octaédriques 4a et 4b vont subir quelques modifications. Tout d'abord, ils restent octaédriques et réguliers, mais ils pivotent légèrement ; le site vers lequel se déplace l'alcalino-terreux s'agrandit au détriment de l'autre site, comme dans le groupe d'espace Fm3m, le volume total étant conservé. Dès lors, les déplacements observés s'expliquent fort bien : dans un composé à structure pérovskite ABO_3, l'élément qui fixe la dimension de la maille est l'élément A, c'est-à-dire ici, l'alcalino-terreux. Lorsque le baryum est substitué par le strontium, le paramètre de maille diminue comme nous l'avons constaté, les sites octaédriques se contractent, bien que leur population reste la même, la stabilité de la maille est diminuée ; aussi, tout déplacement qui permet au site le plus grand de ne pas trop se contracter favorise la stabilité de cette maille. C'est ce qui est observé

dans cette solution solide, jusqu'à x = 1,5, la stabilité est assurée par le déplacement de l'alcalino-terreux vers le site le plus grand, puis c'est l'oxygène qui se déplace à son tour pour aboutir à $Sr_3Fe_2UO_9$. L'obtention d'une maille pérovskite plus petite est sans doute possible, mais cela entrainera alors une déformation de cette maille cubique.

III.3. MESURES MAGNETIQUES

Il n'y a pas lieu de s'attendre à de grands changements de comportement magnétique pour les composés tout au long de la substitution, puisque nous avons vu au paragraphe précédent que tous les termes de la solution solide étaient ordonnés et pouvaient donc s'écrire, d'une façon générale

$$Ba_{3-x}\ Sr_x\ \{(UFe_{0,5})\ (Fe_{1,5})\}\ O_9$$

C'est pourquoi nous donnons les résultats de notre étude magnétique seulement pour les quatre termes suivants de la solution solide : x = 1 ; 1,5 ; 2 ; 3.

III.3.1. Mesure des susceptibilités paramagnétiques

Les courbes $1/\chi = f(T)$ correspondant aux composés étudiés (Fig. III.2. et III.3.) font apparaître aussi un comportement de substance ferrimagnétique.

Le traitement des valeurs de l'inverse de la susceptibilité dans un programme de calcul par moindres carrés conduit au tableau suivant (tableau III.3.) qui donne les valeurs des coefficients de l'équation hyperbolique pour les différents termes étudiés de la solution solide, la valeur de la constante de Curie du fer étant fixée à 4,37.

Figure III.2. Variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire de $Ba_{3-x}Sr_xFe_2UO_9$ en fonction de la température.

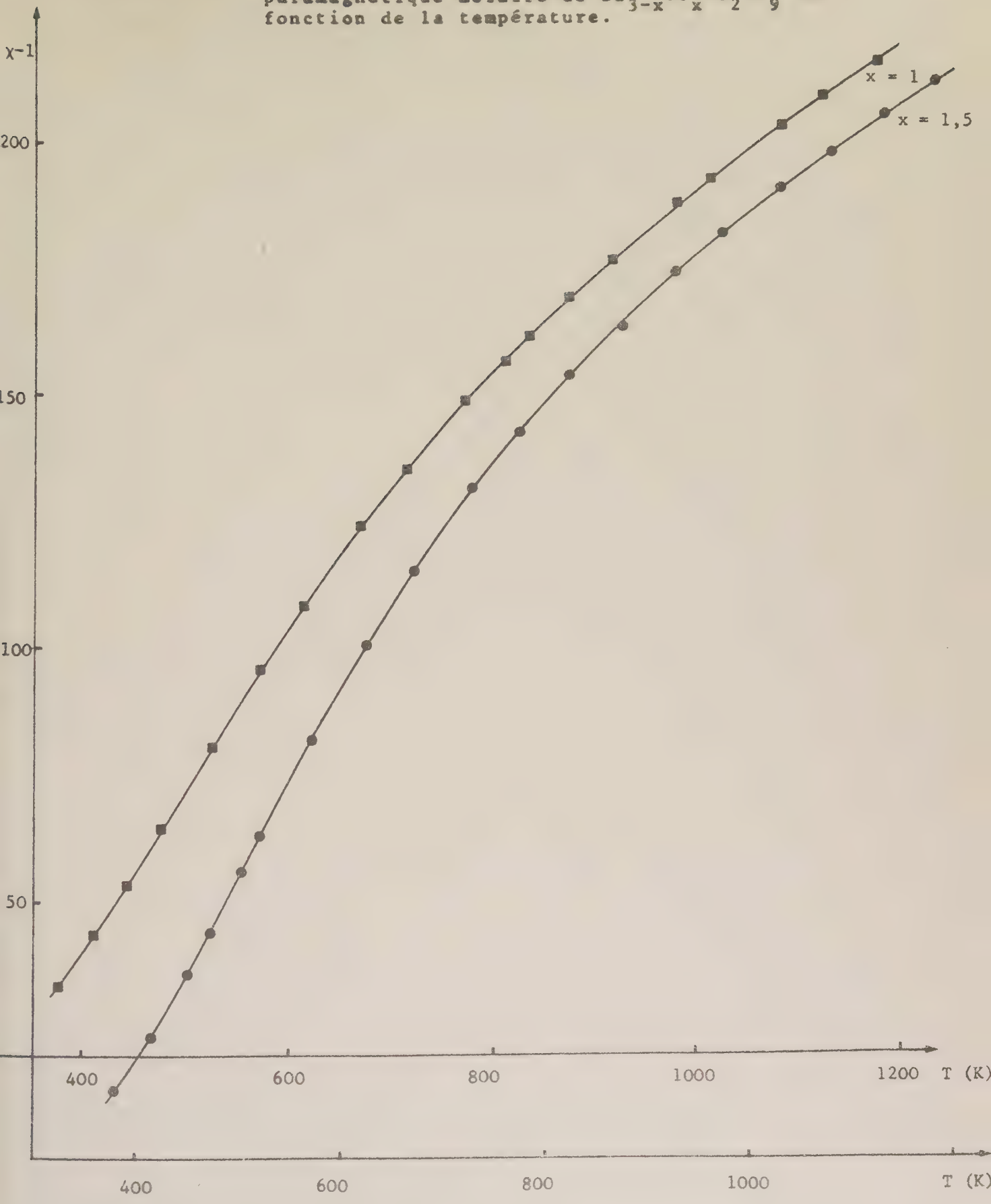


Figure III.3. Variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire de $Ba_{3-x}Sr_xFe_2UO_9$ en fonction de la température.

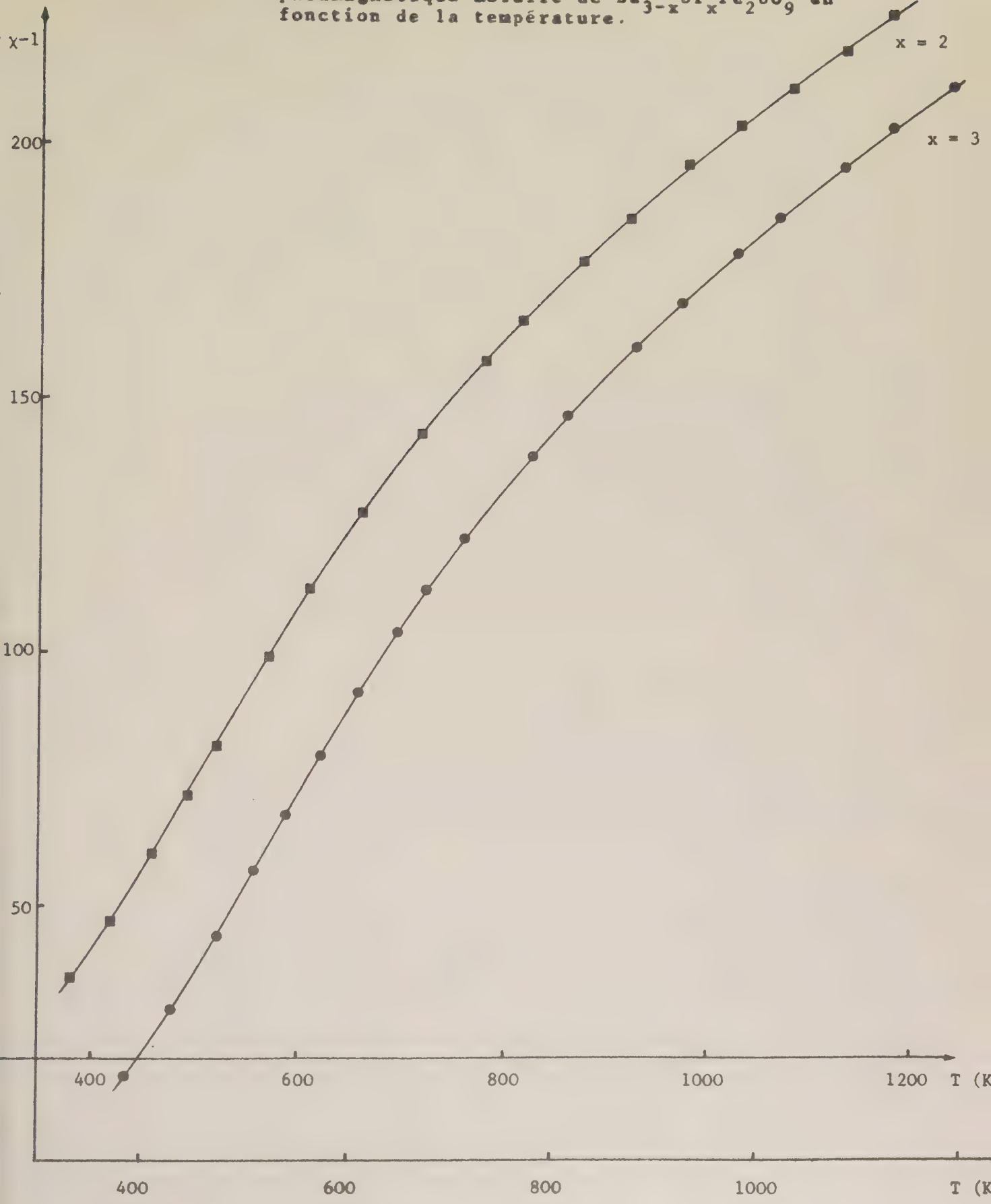


Tableau III.3.

x	$1/\chi_o$	σ	$\theta_{(K)}$
0	89	21.000	247
1	92	28.000	235
1,5	106	24.000	314
2	102	28.000	265
3	114	35.000	224

Nous constatons pour toutes ces valeurs un même ordre de grandeur comme il fallait d'ailleurs s'y attendre. Il est clair que ces paramètres agissent les uns sur les autres, ainsi lorsque σ diminue, θ augmente et inversement. Comme nous l'avons dit au chapitre précédent, ceci dépend beaucoup de la répartition des points entre hautes et basses températures. Tout au plus, peut-on remarquer, en fonction de x une augmentation de $1/\chi_o$ et de θ à σ constant.

III.3.2. Mesure des aimantations spontanées

Les mesures des aimantations spontanées pour les composés déjà considérés conduisent aux courbes d'aimantation à saturation en fonction de la température reportées sur la figure III.4.L'allure de variation semble être de type Q.

Le calcul des coefficients de champ moléculaire effectué à partir des paramètres de $1/\chi = f(T)$ devrait nous permettre de confirmer ce type de variation. Dans le tableau III.4. ci-dessous, nous avons reporté pour chaque composition, ainsi que pour $Ba_3Fe_2UO_9$, les coefficients α, β, n ainsi que nα et nβ qui caractérisent les interactions respectivement dans les sites 4a et 4b. Sont également reportées les valeurs des aimantations à saturation au zéro absolu.

Figure III.4. Variation de l'aimantation à saturation de $Ba_{3-x}Sr_xFe_2UO_9$ en fonction de la température.

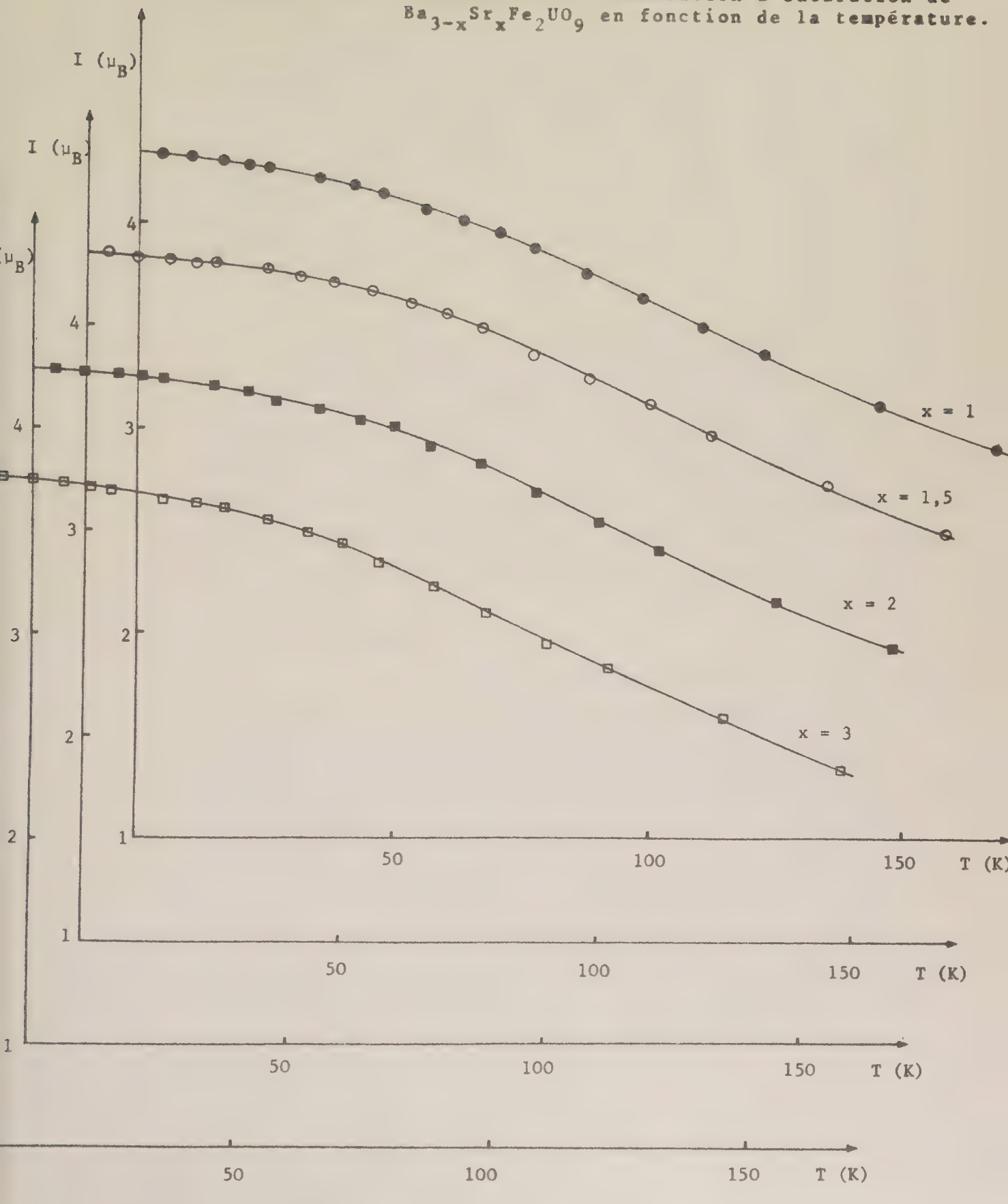


Tableau III.4.

x	α	β	n	nα	nβ	I^{o}_{s} (μβ)
0	- 1	- 0,13	173	- 173	- 23	4,65
1	- 1,12	- 0,10	184	- 207	- 18	4,35
1,5	- 0,89	- 0,17	202	- 180	- 34	4,35
2	- 1,04	- 0,14	197	- 206	- 27	4,30
3	- 1,21	- 0,15	213	- 258	- 32	4,25

Là encore, il y a une grande homogénéité dans les résultats. Globalement, le comportement magnétique de ces substances est le même. Le fait que la contraction de la maille qui entraîne un rapprochement des sous-réseaux 4a et 4b d'environ 0,1 Å ne se traduise pas par une augmentation notable des interactions est assez remarquable ; tout au plus, une faible augmentation peut-elle être observée en examinant l'évolution des coefficients n,α et β.

III.4. CONCLUSION

L'étude cristallographique montre qu'il y a solution solide totale tout au long de la substitution du baryum par le strontium dans le composé $Ba_3Fe_2UO_9$. Elle indique également que l'ordre cristallographique reste total de $Ba_3Fe_2UO_9$ à $Sr_3Fe_2UO_9$ et que, par suite, tout terme de la solution solide peut s'écrire :

$$Ba_{3-x}\ Sr_x\ \{(UFe_{0,5})\ (Fe_{1,5})\}\ O_9$$

Toute la solution solide, à l'exception de $Ba_3Fe_2UO_9$, relève d'un même groupe d'espace Pa3 comme le montrent les déplacements de l'alcalino-terreux et de l'oxygène. Ces déplacements ont pour but d'apporter à la maille le maximum de stabilité.

En effet, nous avons défini au premier chapitre un facteur de tolérance $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}.(r_B + r_O)}$ avec r_A, r_B et r_O les rayons ioniques respectivement des cations A, B et de l'oxygène ; la condition d'existence de la maille pérovskite étant $0,80 < t < 1,05$.

Lorsque $t = 1$, il s'agit, nous l'avons dit, du cas idéal du point de vue géométrique. Ce facteur t a donc un sens physique, c'est une mesure de la compressibilité des cations : si $t < 1$, t mesure la compressibilité du cation B ; si $t > 1$, t mesure la compressibilité du cation A.

Il n'est pas très facile de déterminer ce facteur de tolérance au moyen des rayons ioniques car ils ne sont pas toujours clairement définis (49 à 52). Aussi, avons nous préféré utiliser la méthode proposée par Poix (53, 54) basée sur le principe suivant :

A un cation donné, il est possible d'affecter une distance caractéristique cation-anion qui ne dépend que de la nature de l'anion, de l'état d'oxydation du cation et de sa coordinence. Cette distance ne dépend donc pas, ni de la structure cristalline dans laquelle est engagé le cation, ni du caractère iono-covalent de ses liaisons. Poix a dressé des tables d'invariants pour différents cations dans des états d'oxydation et des coordinences avec des anions différents (55). Pour cela, il a établi, dans chaque type de structure, une relation entre les invariants et le paramètre de la maille. Ainsi, dans la structure pérovskite, en appelant β l'invariant du cation en coordinence 6, θ l'invariant du cation en coordinence 12 (il est possible d'additionner linéairement ces invariants pour une même coordinence), il vient, si a est le paramètre de la maille cristalline (maille simple) :

$$\beta = \frac{a}{2} + k_1 \qquad \theta = \frac{a\sqrt{2}}{2} + k_2$$

k_1 et k_2 représentant les écarts entre les invariants et la distance réellement observée pour ces cations dans la structure. Ces écarts se compensant, $k_1 + k_2$ est une constante, prise pour simplifier, égale à zéro.

La relation suivante s'en déduit immédiatement :

$$\beta + \theta = a \left(\frac{1 + \sqrt{2}}{2} \right)$$

soit $$\beta + \theta = 1{,}207\ a$$

Cette relation s'applique pour toutes les pérovskites ABO_3. Elle est encore bien vérifiée pour les composés pérovskites $A_3B_2'B''O_9$, ainsi pour $Ba_3Fe_2UO_9$:

$$\{Fe^{+3}-O\}_6 = 2{,}020\ \text{Å} \qquad \{U^{+6}-O\}_6 = 2{,}239\ \text{Å}$$

$$\{Ba^{+2}-O\}_{12} = 2{,}886\ \text{Å}$$

$$\beta = \frac{2 \,.\, 2{,}020 + 2{,}239}{3} = 2{,}093$$

Comme $\theta = 2{,}886$; $\beta + \theta = 4{,}979$ et $a = \frac{a'}{2} = 4{,}125$ Å d'où a' (paramètre de la maille double) = 8,250 Å, la valeur expérimentale est 8,250 Å également. L'excellent accord observé provient d'une bonne détermination des invariants utilisés ici.

Le facteur de tolérance de Goldschmidt prend, en fonction des invariants, une forme très simple :

$$t = \frac{\theta}{\beta . \sqrt{2}}$$

qui peut être écrite en fonction de θ ou de β seulement à l'aide de la relation établie plus haut :

$$t = \frac{1{,}207\ a - \beta}{\beta . \sqrt{2}} \qquad \text{et} \qquad t = \frac{\theta}{(1{,}207\ a - \theta) . \sqrt{2}}$$

Nous verrons plus loin comment ces relations permettent d'établir un diagramme d'existence des pérovskites. Pour l'instant, nous allons simplement nous intéresser à l'évolution du facteur t en fonction de la substitution de l'alcalino-terreux. β est une constante et t est alors une fonction linéaire de a qui s'écrit, β valant 2,093 Å :

$$t = 0{,}408\ a - 0{,}707$$

Pour $Ba_3Fe_2UO_9$ $\quad a' = 8{,}250$ Å d'où $t = 0{,}98$

$\quad\quad\quad

Dans le domaine ferromagnétique, la variation de l'aimantation spontanée avec la température obéit à une loi de type Q pour tous les termes. Le calcul des coefficients de champ moléculaire montre que, malgré un rapprochement d'environ 0,1 Å des sous-réseaux 4a et 4b porteurs d'ions magnétiques, les interactions entre sous-réseaux et à l'intérieur des sous-réseaux sont sensiblement les mêmes tout au long de la solution solide. Ceci est peut-être dû au fait que ces interactions ne se font plus rigoureusement à 180° en raison du déplacement des anions oxygène.

C H A P I T R E IV

SUBSTITUTION DU CATION SUR LE SITE DE COORDINENCE 6 : LES SOLUTIONS SOLIDES $Ba_3 Fe_{2-x} In_x U O_9$ ET $Ba_3 Fe_{2-x} Sc_x U O_9$

Dans ce chapitre nous étudions l'influence sur les propriétés cristallographiques et magnétiques de la substitution de l'ion Fe^{+3} porteur de moment magnétique par un cation diamagnétique. Il s'agit, en l'occurence, des ions In^{+3} et Sc^{+3}, l'un et l'autre plus gros que Fe^{+3}, et de dimension égale ou inférieure à U^{+6}. La substitution de Fe^{+3} par des cations plus gros que U^{+6} (terres rares) a été étudiée par Grenet (57).

Tout d'abord, nous allons étudier la substitution dans $Ba_3Fe_2UO_9$ du cation Fe^{+3} par In^{+3}.

IV.A. LA SOLUTION SOLIDE $Ba_3 Fe_{2-x} In_x U O_9$

IV.A.1. PREPARATIONS

Nous avons utilisé la même méthode de synthèse que précédemment, l'équation de synthèse est ici :

$$3\ BaCO_3 + \left(\frac{2-x}{2}\right) Fe_2O_3 + \frac{x}{2}\ In_2O_3 + \frac{1}{3}\ U_3O_8 + \frac{1}{6}\ O_2$$

$$\rightarrow\ Ba_3\ Fe_{2-x}\ In_x\ U\ O_9\ +\ 3\ CO_2$$

L'oxyde In_2O_3 utilisé est un oxyde du commerce de haute pureté (Koch Light Laboratories 99,999 %) ; la température de recuit maximum est de 1350°C.

Pour la même raison que celle évoquée au chapitre précédent, nous avons préféré la méthode par synthèse directe à celle du mélange des deux phases extrêmes $Ba_3Fe_2UO_9$ et $Ba_3In_2UO_9$.

IV.A.2. MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES

IV.A.2.1. Mesure des paramètres

La mesure des paramètres de cette solution solide est reportée sur la courbe a (Å) = f(x) tracée figure IV.1. De même que dans la solution solide précédemment étudiée, cette variation n'est pas rigoureusement linéaire au moins pour la partie de la courbe comprise entre x = 0 et x = 1. Ceci est, là aussi, à relier à la stabilité des mailles et à l'évolution des paramètres de position des ions, comme nous le verrons plus loin.

IV.A.2.2. Mesure des intensités de raies de diffraction X

La mesure des intensités de raies de diffraction X a été effectuée sur l'ensemble de la solution solide en utilisant la méthode déjà décrite. Dans le tableau IV.1. ci-dessous, nous donnons l'ensemble des résultats obtenus : sont reportés la répartition des cations entre les sites 4a et 4b, le paramètre de position du baryum, les paramètres de position de l'oxygène, ainsi que le facteur d'incertitude R. Dans les tableaux IV.2.a, b, c, d sont données, à titre d'exemple, les intensités observées et calculées pour quelques termes de la solution solide.

Avant de commenter le tableau IV.1., il convient de faire deux remarques. Premièrement, les termes étudiés sont plus nombreux dans la partie de la solution solide riche en fer ($x \gg 0,5$), ceci afin de mieux mettre en évidence le mécanisme de substitution à partir de $Ba_3Fe_2UO_9$ par l'étude magnétique notamment. Deuxièmement, la répartition des cations sur les sites octaédriques n'est pas donnée pour x = 2.

Figure IV.1. Variation du paramètre cristallin de la solution solide $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$.

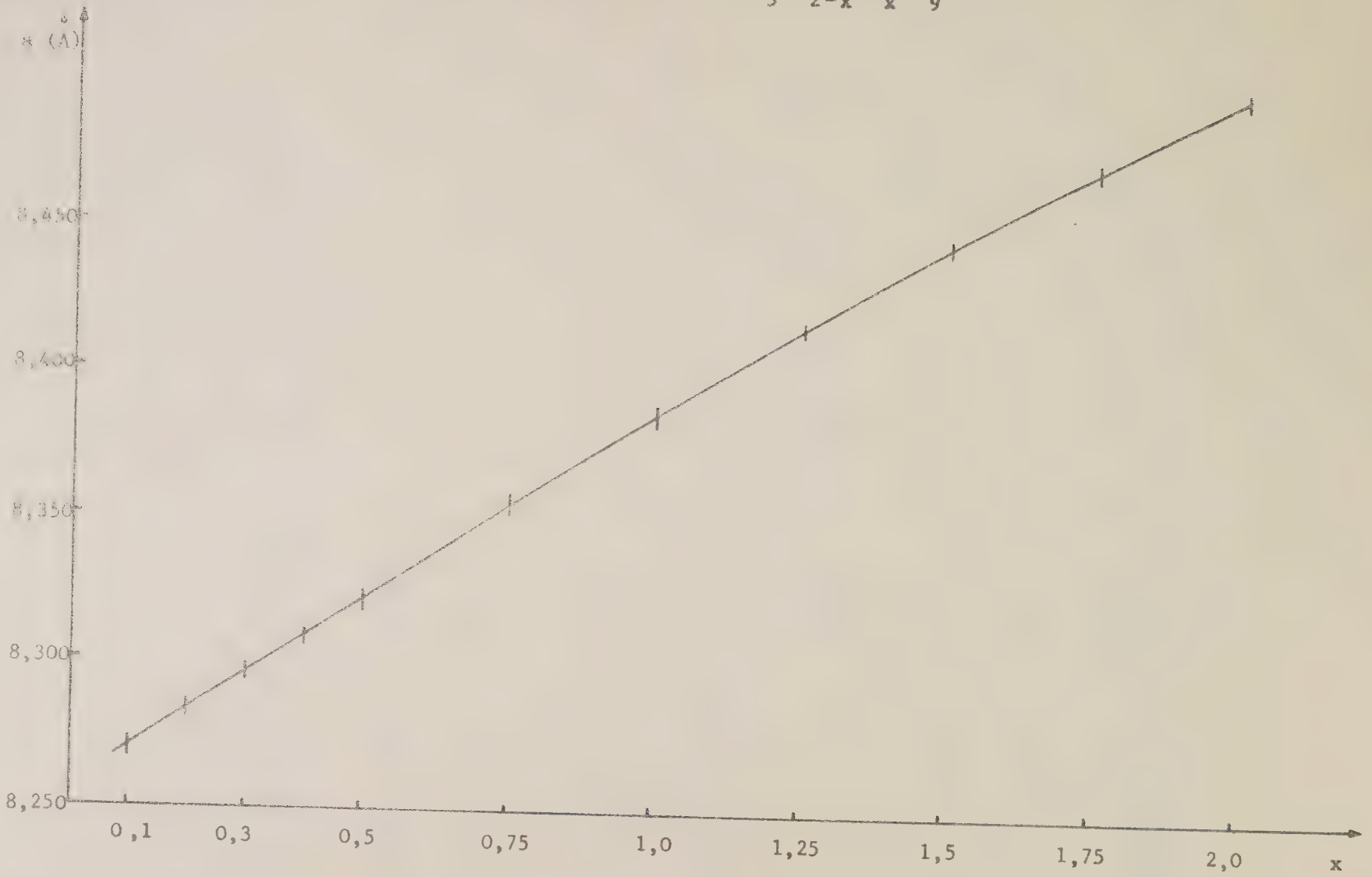


Tableau IV.1.

x	Répartition sur les sites 4a	4b	Position du baryum : 8c	Position de l'oxygène (24e ou 24d) x	y = z	R %
0	$UFe_{0,5}$	$Fe_{1,5}$	0,250	0,260	0,000	3,6
0,1	$UFe_{0,5}$	$Fe_{1,4}In_{0,1}$	0,240	0,255	0,005	3
0,2	$UFe_{0,45}In_{0,05}$	$Fe_{1,35}In_{0,15}$	0,240	0,255	0,005	4,3
0,3	$UFe_{0,45}In_{0,05}$	$Fe_{1,25}In_{0,25}$	0,240	0,255	0,005	1,5
0,4	$UFe_{0,45}In_{0,05}$	$Fe_{1,15}In_{0,35}$	0,240	0,255	0,005	2,2
0,5	$UFe_{0,45}In_{0,05}$	$Fe_{1,05}In_{0,45}$	0,240	0,255	0,005	6
1	$UFe_{0,45}In_{0,05}$	$Fe_{0,55}In_{0,95}$	0,250	0,250	0,000	2
1,25	$UFe_{0,5}$	$Fe_{0,25}In_{1,25}$	0,250	0,250	0,000	1,6
1,5	$U_{0,9}Fe_{0,5}In_{0,1}$	$U_{0,1}In_{1,4}$	0,250	0,235	0,000	1,2
1,75	$U_{0,9}Fe_{0,25}In_{0,35}$	$U_{0,1}In_{1,4}$	0,250	0,240	0,000	2,7
2	--	--	0,250	0,250	0,000	4,2

En effet, cette répartition est obtenue à l'aide des raies impaires (raies différence 4a - 4b). Or, dans le cas où le composé $Ba_3In_2UO_9$ est totalement ordonné, il s'écrit Ba_3 {(U $In_{0,5}$) ($In_{1,5}$)} O_9 ; le rapport I_{111}/I_{220}, rapport des intensités calculées pour les raies 111 et 220, vaut alors 0,03. La raie 111 est la raie impaire la plus forte du système, toute diminution du taux d'ordre va affaiblir son intensité. Il est difficile, dans ces conditions, de déterminer ce taux ; nous pouvons simplement en donner une limite minimale en s'appuyant sur le raisonne-

Tableau IV.2.a

Intensités observées et calculées pour $Ba_3 Fe_{1,6} In_{0,4} U O_9$

Groupe d'espace Pa3

Paramètre x de position du baryum : 0,240 (Position 8c)

Paramètres de position de l'oxygène : x = 0,255 ; y = z = 0,005

(Position 24d)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	8,4	9,3
2 0 0	0,0	0,1
2 2 0	100,0	98,8
3 1 1	6,1	6,2
2 2 2	2,7	3,1
4 0 0	29,6	29,8
3 3 1	3,6	3,0
4 2 0	1,5	0,1
4 2 2	35,4	35,4
5 1 1 / 3 3 3	2,6	2,0
4 4 0	16,0	16,3
5 3 1	2,7	2,0
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,0
6 2 0	15,0	14,9
5 3 3	0,0	0,9
6 2 2	0,0	0,4
4 4 4	6,1	5,8
7 1 1 / 5 5 1	0,0	1,4
6 4 0	0,0	0,0
6 4 2	21,6	21,7
7 3 1 / 5 5 3	3,2	2,7
8 0 0	3,8	3,9
7 3 3	0,0	0,9
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,1
8 2 2 / 6 6 0	19,4	19,0
7 5 1 / 5 5 5	3,5	2,4
6 6 2	0,0	0,2
8 4 0	24,8	25,4

R = 2,2 %

Tableau IV.2.b

Intensités observées et calculées pour Ba_3 Fe In U O_9

Groupe d'espace Fm3m

Paramètre x de position de l'oxygène : 0,250 (Position 24e)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	4,0	4,3
2 0 0	0,0	0,7
2 2 0	100,0	98,9
3 1 1	1,8	2,6
2 2 2	1,4	1,9
4 0 0	28,8	29,1
3 3 1	0,0	1,2
4 2 0	0,7	0,2
4 2 2	37,2	36,3
5 1 1 / 3 3 3	0,0	0,9
4 4 0	15,5	15,6
5 3 1	0,0	0,8
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,1
6 2 0	13,9	13,9
5 3 3	0,0	0,3
6 2 2	0,0	0,2
4 4 4	5,2	4,6
7 1 1 / 5 5 1	0,0	0,5
6 4 0	0,0	0,0
6 4 2	14,8	15,0
7 3 1 / 5 5 3	0,0	0,5
8 0 0	1,8	2,1
7 3 3	0,0	0,2
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,0
8 2 2 / 6 6 0	7,8	8,1
7 5 1 / 5 5 5	0,0	0,3
6 6 2	0,0	0,1
8 4 0	6,2	6,7
9 1 1 / 7 5 3	0,0	0,4
8 4 2	0,0	0,0
6 6 4	5,0	5,0
9 3 1	0,0	0,3
8 4 4	7,0	7,0
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	0,0	0,5
10 0 0 / 8 6 0	0,0	0,0
10 2 0 / 8 6 2	19,6	18,4

R = 2 %

Tableau IV.2.c

Intensités observées et calculées pour $Ba_3 Fe_{0,5} In_{1,5} U O_9$

Groupe d'espace Fm3m

Paramètre x de position de l'oxygène : 0,235

(Position 24e)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	2,0	1,5
2 0 0	2,6	1,9
2 2 0	100,0	100,0
3 1 1	0,0	0,4
2 2 2	0,9	1,0
4 0 0	28,2	28,4
3 3 1	0,0	0,1
4 2 0	2,0	0,7
4 2 2	36,1	35,4
5 1 1 / 3 3 3	0,0	0,3
4 4 0	14,6	15,4
5 3 1	0,0	0,2
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,2
6 2 0	14,7	14,9
5 3 3	0,0	0,0
6 2 2	0,0	0,1
4 4 4	5,7	5,3
7 1 1 / 5 5 1	0,0	0,2
6 4 0	0,0	0,1
6 4 2	20,3	20,4
7 3 1 / 5 5 3	0,0	0,1
8 0 0	2,6	3,3
7 3 3	0,0	0,0
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,2
8 2 2 / 6 6 0	16,7	16,4
7 5 1 / 5 5 5	0,0	0,2
6 6 2	0,0	0,0
8 4 0	18,1	18,5

$R = 1,2\ \%$

Tableau IV.2.d

Intensités observées et calculées pour $Ba_3 In_2 U O_9$

Groupe d'espace Fm3m

Paramètre x de position de l'oxygène : 0,250 (Position 24e)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	0,0	0,0
2 0 0	2,7	2,4
2 2 0	100,0	93,2
3 1 1	0,0	0,0
2 2 2	0,5	0,6
4 0 0	26,6	26,6
3 3 1	0,0	0,0
4 2 0	1,7	0,9
4 2 2	34,7	34,1
5 1 1 / 3 3 3	0,0	0,0
4 4 0	13,7	14,3
5 3 1	0,0	0,0
6 0 0 / 4 4 2	0,8	0,3
6 2 0	12,6	12,9
5 3 3	0,0	0,0
6 2 2	0,0	0,0
4 4 4	4,0	4,1
7 1 1 / 5 5 1	0,0	0,0
6 4 0	0,0	0,1
6 4 2	13,3	13,6
7 3 1 / 5 5 3	0,0	0,0
8 0 0	2,2	1,8
7 3 3	0,0	0,0
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,1
8 2 2 / 6 6 0	6,8	7,1
7 5 1 / 5 5 5	0,0	0,0
6 6 2	0,0	0,0
8 4 0	5,0	5,6
9 1 1 / 7 5 3	0,0	0,0
8 4 2	0,0	0,1
6 6 4	4,4	4,2
9 3 1	0,0	0,0
8 4 4	6,1	5,6
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	0,0	0,0
10 0 0 / 8 6 0	0,0	0,1
10 2 0 / 8 6 2	14,6	14,4

R = 4,2 %

ment suivant : nous admettons qu'il est possible de mesurer une raie dont l'intensité vaut 1 % de l'intensité de la raie la plus forte. Supposons le rapport I_{111}/I_{220} égal à 1 %, nous pouvons déterminer le taux d'ordre correspondant par le calcul. Si le rapport I_{111}/I_{220} observé est inférieur à 1 %, nous dirons que le taux d'ordre est inférieur à la limite calculée. Pour $Ba_3In_2UO_9$, la répartition correspondant à cette valeur limite du rapport I_{111}/I_{220} est : $Ba_3\ \{(U_{0,8}\ In_{0,7})\ (U_{0,2}\ In_{1,3})\}\ O_9$.

Les mesures d'intensité montrent que le rapport I_{111}/I_{220} est effectivement inférieur à 1 %, par suite, la répartition proposée plus haut correspond à l'ordre maximum possible pour $Ba_3In_2UO_9$. Notons également que le paramètre de position de l'oxygène n'apporte aucune information sur la répartition, puisque, les cations U^{+6} et In^{+3} étant de même dimension, les sites 4a et 4b ont la même taille. Examinons maintenant l'évolution de la répartition au cours de la substitution :

Tout d'abord, il y a solution solide totale de x = 0 à x = 2. Ensuite deux parties sont à considérer :

1°) De x = 0 à x = 1,25, sur le site 4a, il ne se passe pratiquement rien, c'est-à-dire que tout l'uranium reste bloqué sur ce site ainsi que 0,5 Fe^{+3} ; sur le site 4b, l'indium substitue le fer.

2°) De x = 1,5 à x = 2, sur le site 4a, il y a substitution progressive du fer par l'indium et migration d'une partie de l'uranium sur le site 4b qui ne contient alors plus de fer mais essentiellement de l'indium et une partie de l'uranium.

En ce qui concerne le déplacement des ions dans ces composés, il faut, là aussi, distinguer deux parties dans la solution solide : une première partie de x = 0,1 à x = 0,5 où les paramètres de position du baryum et de

l'oxygène sont fixes à x = 0,240 pour le baryum, à x = 0,255, y = z = 0,005 pour l'oxygène. Les termes de cette zone admettent donc pour groupe d'espace le groupe Pa3. (Rappelons l'hypothèse simplificatrice adoptée pour le déplacement de l'oxygène : il se déplace suivant la même direction que celle fixée pour le baryum, mais en sens inverse). Dans la seconde partie, de x = 1 à x = 2, tous les termes admettent pour groupe d'espace le groupe Fm3m, le seul paramètre variable est le paramètre x de l'oxygène. Il passe par un minimum pour le composé $Ba_3Fe_{0,5}In_{1,5}UO_9$ et revient à 0,250 pour $Ba_3In_2UO_9$. Cette valeur, pour ce terme, était d'ailleurs prévisible, comme nous l'avons déjà signalé, puisque In^{+3} et U^{+6} sont de même dimension.

Il faut maintenant essayer d'expliquer les déplacements observés pour l'oxygène au cours de la substitution. Pour cela, nous allons utiliser le tableau IV.3. dans lequel sont reportés, pour chaque terme de la solution solide, l'invariant attribué au site 4a et celui attribué au site 4b. Ces valeurs sont obtenues en appliquant la règle d'additivité des distances caractéristiques pour des cations dans un même état de coordinence; elles sont donc fonction de la répartition proposée.

De x = 0 à x = 1, le site 4a est plus grand que le site 4b, le paramètre de position x de l'oxygène est donc supérieur à 0,250. Pour x = 1, les deux sites octaédriques sont de taille pratiquement égale et le paramètre de position de l'oxygène a la valeur idéale x = 0,250.

Ensuite, de x = 1 à x = 2, le site 4b devient plus grand que le site 4a, la différence étant maximale pour x = 1,5, le paramètre de position de l'oxygène atteint alors sa valeur minimale x = 0,235. L'écart diminue progressivement entre x = 1,5 et x = 2, la substitution du fer par l'indium s'effectuant sur le site 4a. En x = 2, les deux sites sont à nouveau égaux, le paramètre de position de l'oxygène retrouve la valeur x = 0,250.

Tableau IV.3.

x	Répartition sur le site 4a	Invariant β_a(Å)	Répartition sur le site 4b	Invariant β_b(Å)
0	$UFe_{0,5}$	2,166	$Fe_{1,5}$	2,020
0,1	$UFe_{0,5}$	2,166	$Fe_{1,4}In_{0,1}$	2,035
0,2	$UFe_{0,45}In_{0,05}$	2,174	$Fe_{1,35}In_{0,15}$	2,043
0,3	$UFe_{0,45}In_{0,05}$	2,174	$Fe_{1,25}In_{0,25}$	2,058
0,4	$UFe_{0,45}In_{0,05}$	2,174	$Fe_{1,15}In_{0,35}$	2,073
0,5	$UFe_{0,45}In_{0,05}$	2,174	$Fe_{1,05}In_{0,45}$	2,088
1	$UFe_{0,45}In_{0,05}$	2,174	$Fe_{0,55}In_{0,95}$	2,163
1,25	$UFe_{0,5}$	2,166	$Fe_{0,25}In_{1,25}$	2,208
1,5	$U_{0,9}Fe_{0,5}In_{0,1}$	2,166	$U_{0,1}In_{1,4}$	2,245
1,75	$U_{0,9}Fe_{0,25}In_{0,35}$	2,204	$U_{0,1}In_{1,4}$	2,245
2	$U_{0,5}In$	2,243	$U_{0,5}In$	2,243

Pour terminer, il faut remarquer que ces évolutions sont continues. Par exemple, l'égalité de taille des sites 4a et 4b n'a pas lieu exactement pour x = 1, mais pour une valeur légèrement supérieure. Cette valeur est d'ailleurs facile à déterminer à l'aide des invariants ; l'égalité aura lieu lorsque $\beta_b = \beta_a = 2,17$ Å soit :

$$\beta_b = \frac{(1,5 - y)\ \{Fe^{+3} - O\}_6 + y\ \{In^{+3} - O\}_6}{1,5} = 2,17$$

d'où y = 1 et comme x = y + 0,05 x = 1,05.

IV.A.3. MESURES MAGNETIQUES

IV.A.3.1. Mesure des susceptibilités paramagnétiques

Les susceptibilités paramagnétiques ont été mesurées comme indiqué précédemment. Les courbes $1/\chi = f(T)$ sont reportées figures IV.2. et IV.3.

Le comportement des premiers termes de la substitution est de type ferrimagnétique et les coefficients de la loi de variation hyperbolique de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température ont été calculés comme pour les composés précédents, la constante de Curie ayant été fixée à sa valeur théorique. Ces résultats sont reportés dans le tableau IV.4., ainsi que les valeurs obtenues pour $Ba_3Fe_2UO_9$.

Tableau IV.4.

x	C	$1/\chi_o$	σ	$\theta_{(K)}$
0	8,75	89	21000	247
0,1	8,31	92	21000	260
0,2	7,87	91	22000	215
0,3	7,44	104	22000	210
0,4	7,00	93	19000	176
0,5	6,56	100	23000	113
1	4,37	99	12000	80

Dans ce tableau, il faut remarquer l'homogénéité des valeurs calculées. Pour $x = 1$, notons les valeurs beaucoup plus faibles de σ et θ; ceci montre qu'alors l'hyperbole $1/\chi = f(T)$ tend de plus en plus vers une droite, c'est-à-dire que les termes étudiés tendent vers un comportement paramagnétique, comportement d'autant plus prévisible que l'ion Fe^{+3} est substitué par l'ion In^{+3} diamagnétique et que, d'après les résultats cristallographiques, pour x supérieur à 1,25, il n'y a pratiquement plus d'ions Fe^{+3} dans le sous-réseau 4b.

Figure IV.2. Variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire de $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$ en fonction de la température.

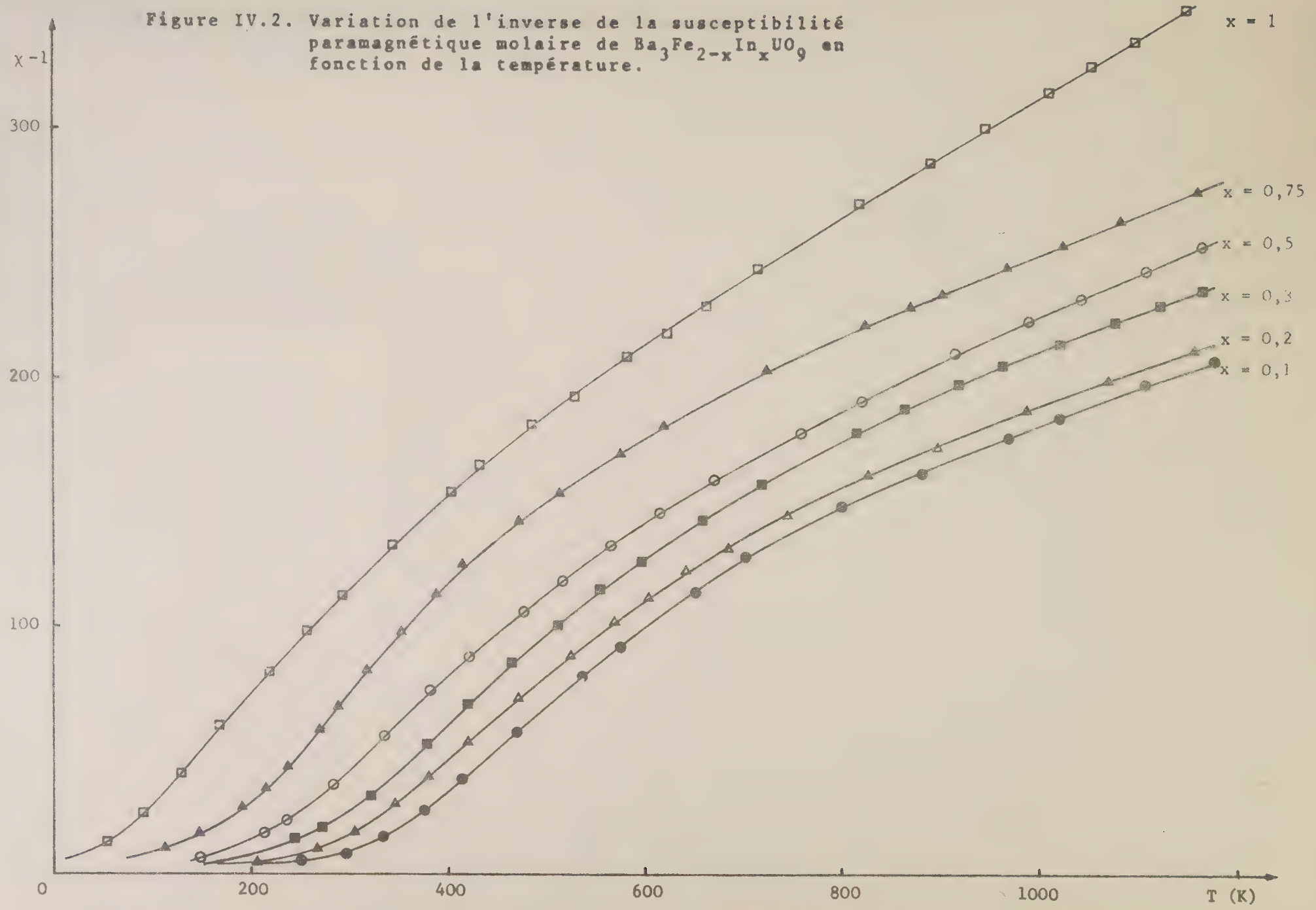
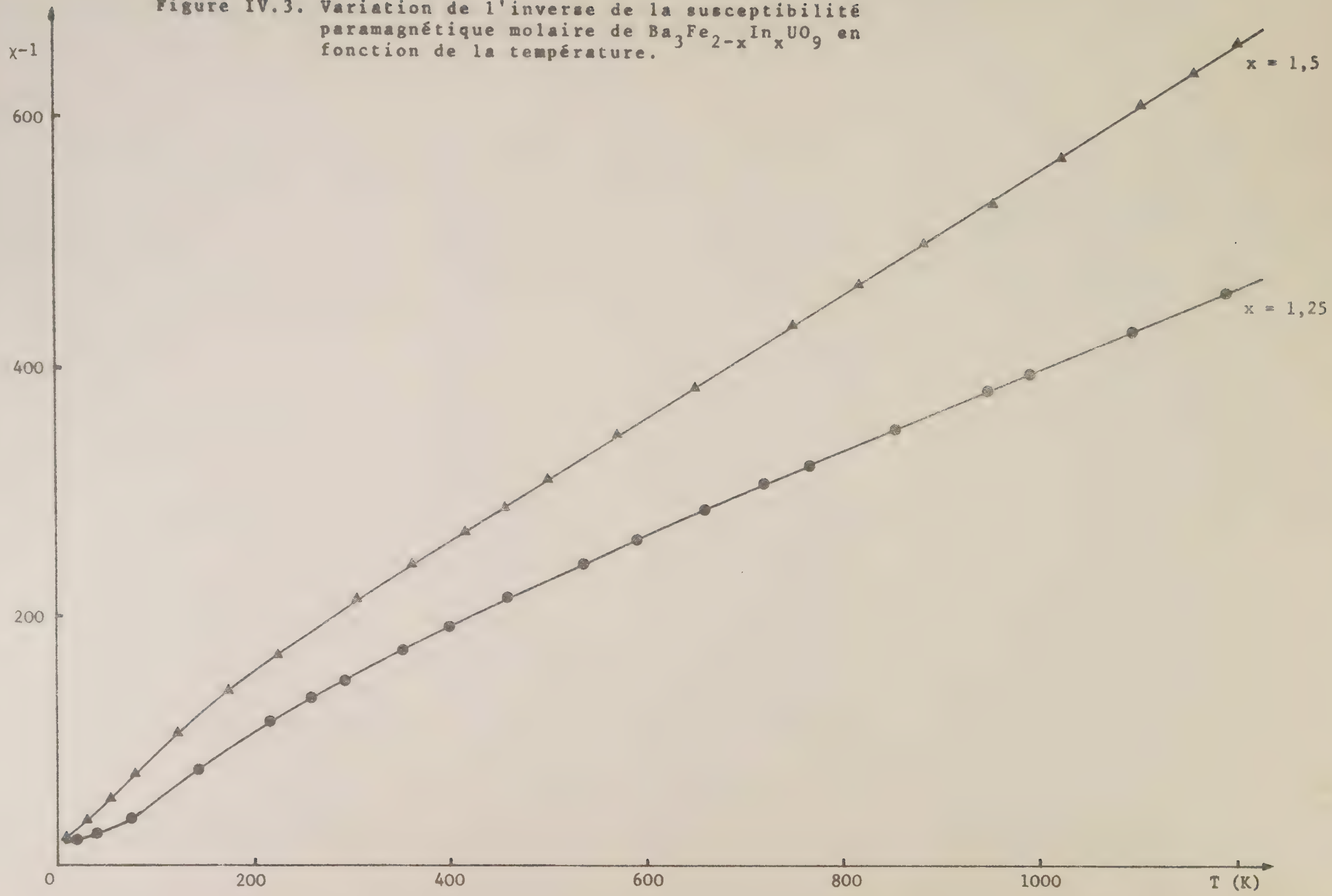


Figure IV.3. Variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire de $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$ en fonction de la température.



IV.A.3.2. Mesure des aimantations spontanées

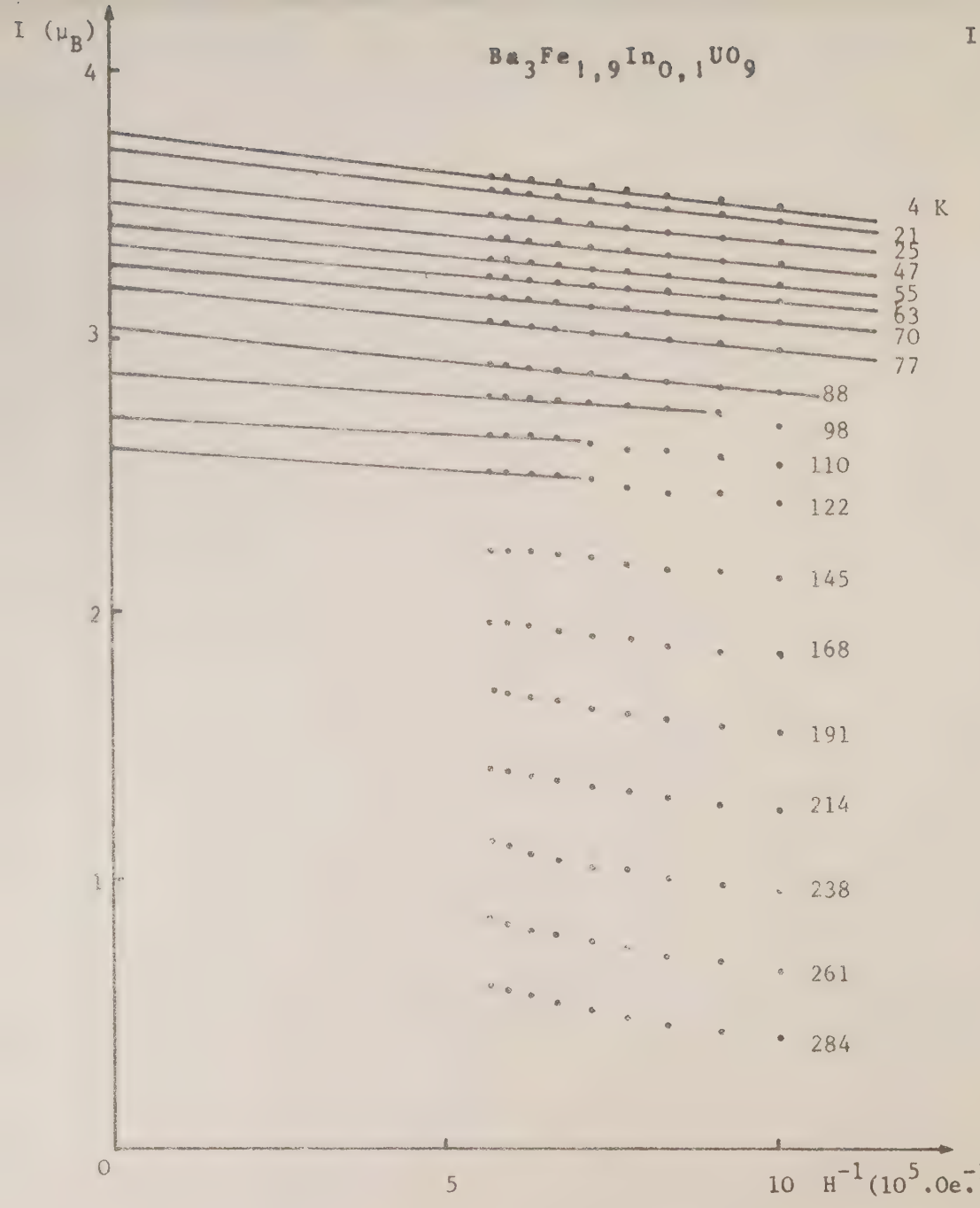
La mesure des aimantations spontanées a été effectuée sur tous les termes étudiés de la solution solide. Si les premiers termes de la substitution sont facilement saturés, comme $Ba_3Fe_2UO_9$, il n'en est plus de même ensuite car le point de Curie d'ordre est de plus en plus proche de 4,2 K, alors la zone de mesure des aimantations se situe dans le domaine des fluctuations du champ moléculaire qui existe toujours au voisinage du point de Curie. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pu mesurer l'aimantation à saturation de tous les composés.

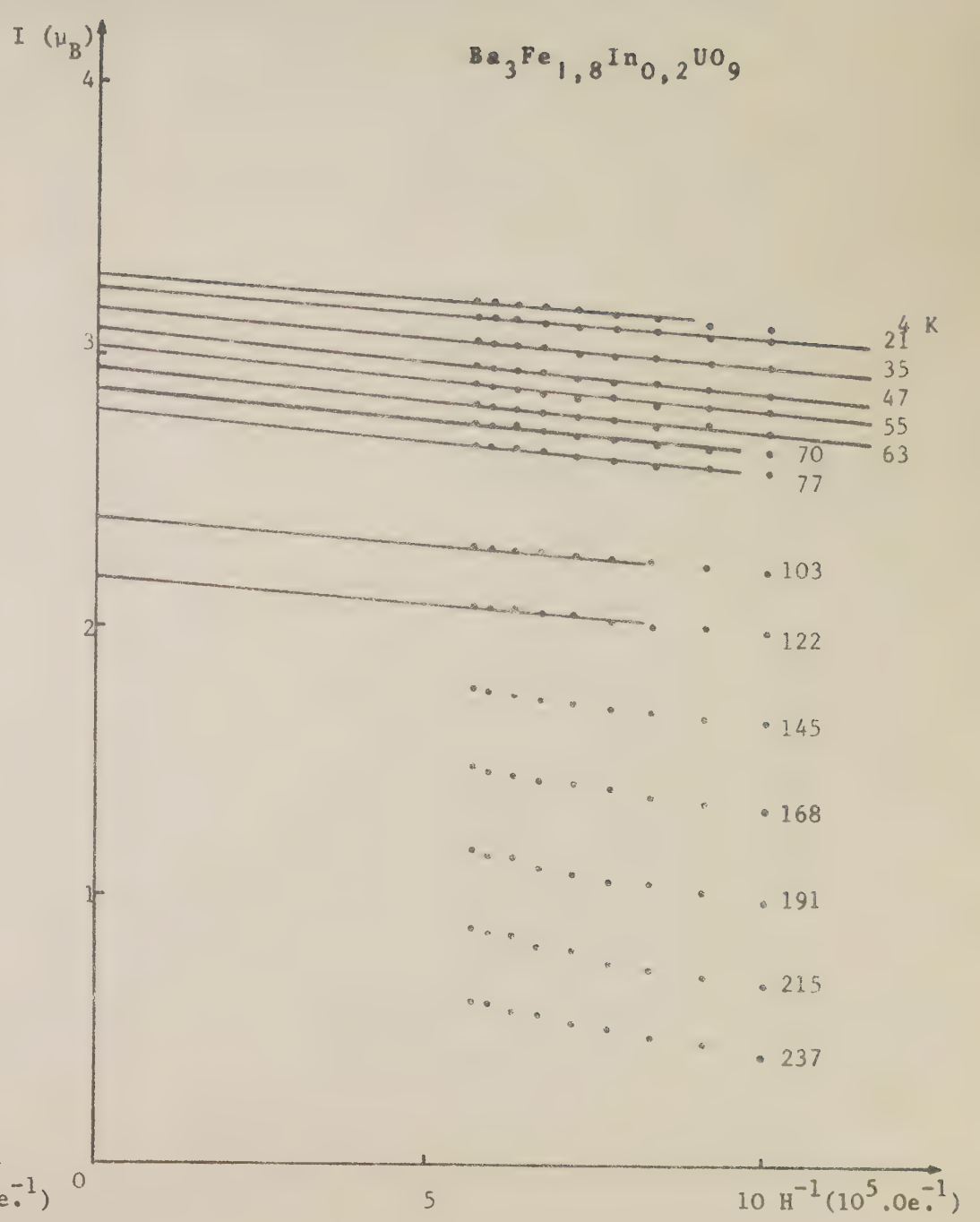
Les figures IV.4., IV.5. et IV.6. montrent pour les premiers termes de la substitution les courbes de variation de l'aimantation spontanée en fonction de l'inverse du champ à différentes températures, tandis que sur la figure IV.7. sont représentées les courbes de variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température. Enfin, la figure IV.8. montre la courbe de variation de l'aimantation à saturation au zéro absolu en fonction de la substitution.

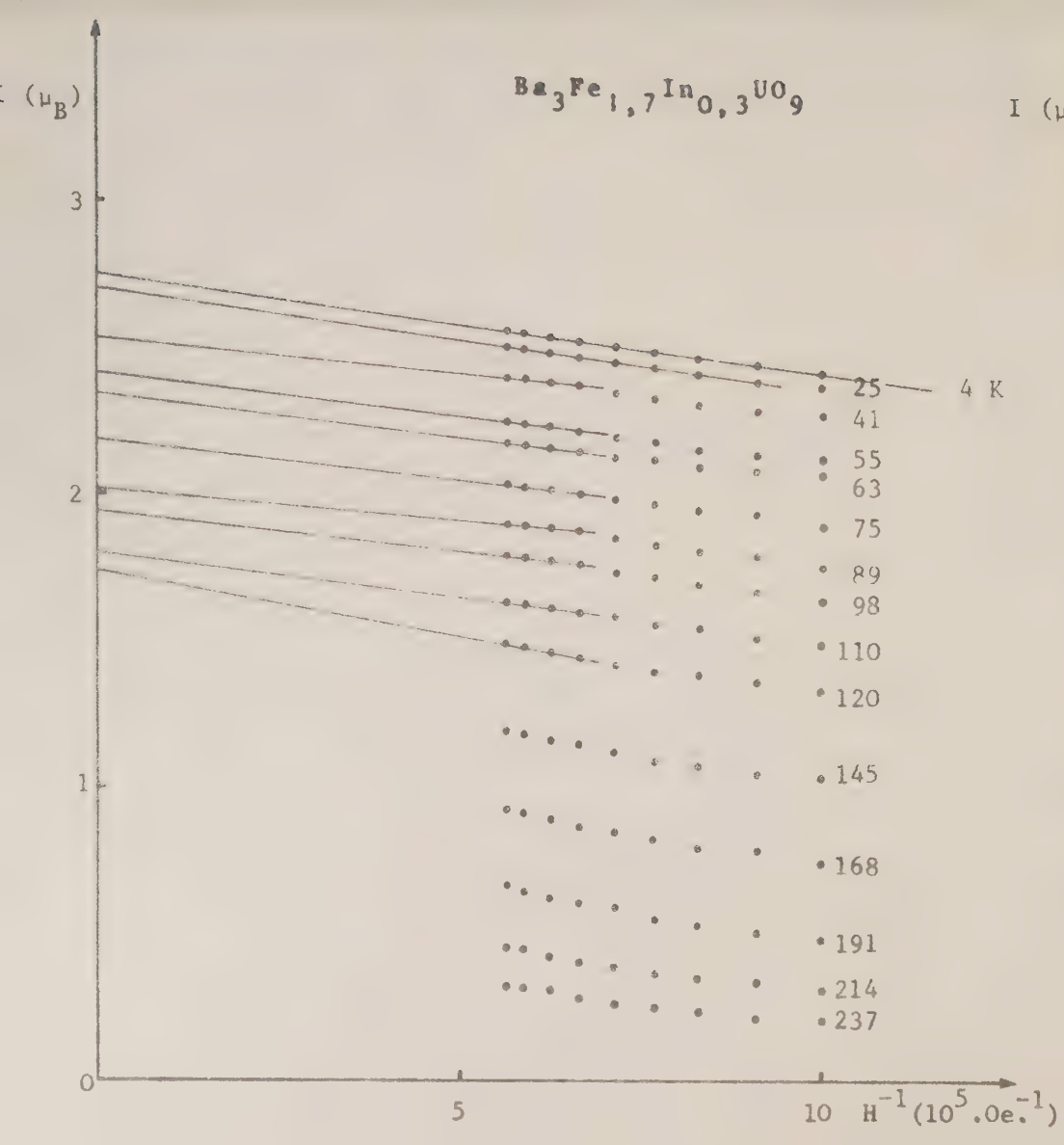
Dans le tableau IV.5., nous avons reporté en fonction de x, la valeur des coefficients de champ moléculaire calculés à partir des paramètres de l'équation de Néel déterminés au paragraphe précédent ainsi que la valeur de l'aimantation à saturation au zéro absolu.

Tableau IV.5.

x	α	β	n	$n\alpha$	$n\beta$	I_s^o
0	- 1	- 0,13	173	- 173	- 23	4,65
0,1	- 0,98	- 0,11	177	- 173	- 20	3,78
0,2	- 1,06	- 0,12	179	- 190	- 22	3,30
0,3	- 1,08	- 0,15	190	- 206	- 29	2,75
0,4	- 1,16	- 0,11	169	- 196	- 18	2,33
0,5	- 1,43	- 0,08	170	- 243	- 14	1,95
1	- 1,51	+ 0,08	128	- 193	+ 10	-


I (μ_B)
$Ba_3Fe_{1,9}In_{0,1}UO_9$
4
3
2
1
0
5
10 $H^{-1}(10^5.Oe.^{-1})$
4 K
21
25
47
55
63
70
77
88
98
110
122
145
168
191
214
238
261
284


I (μ_B)
$Ba_3Fe_{1,8}In_{0,2}UO_9$
4
3
2
1
0
5
10 $H^{-1}(10^5.Oe.^{-1})$
4 K
21
35
47
55
63
70
77
103
122
145
168
191
215
237


I (μ_B)
$Ba_3Fe_{1,7}In_{0,3}UO_9$
3
2
1
0
5
10
$H^{-1}(10^5.Oe.^{-1})$
4 K
25
41
55
63
75
89
98
110
120
145
168
191
214
237

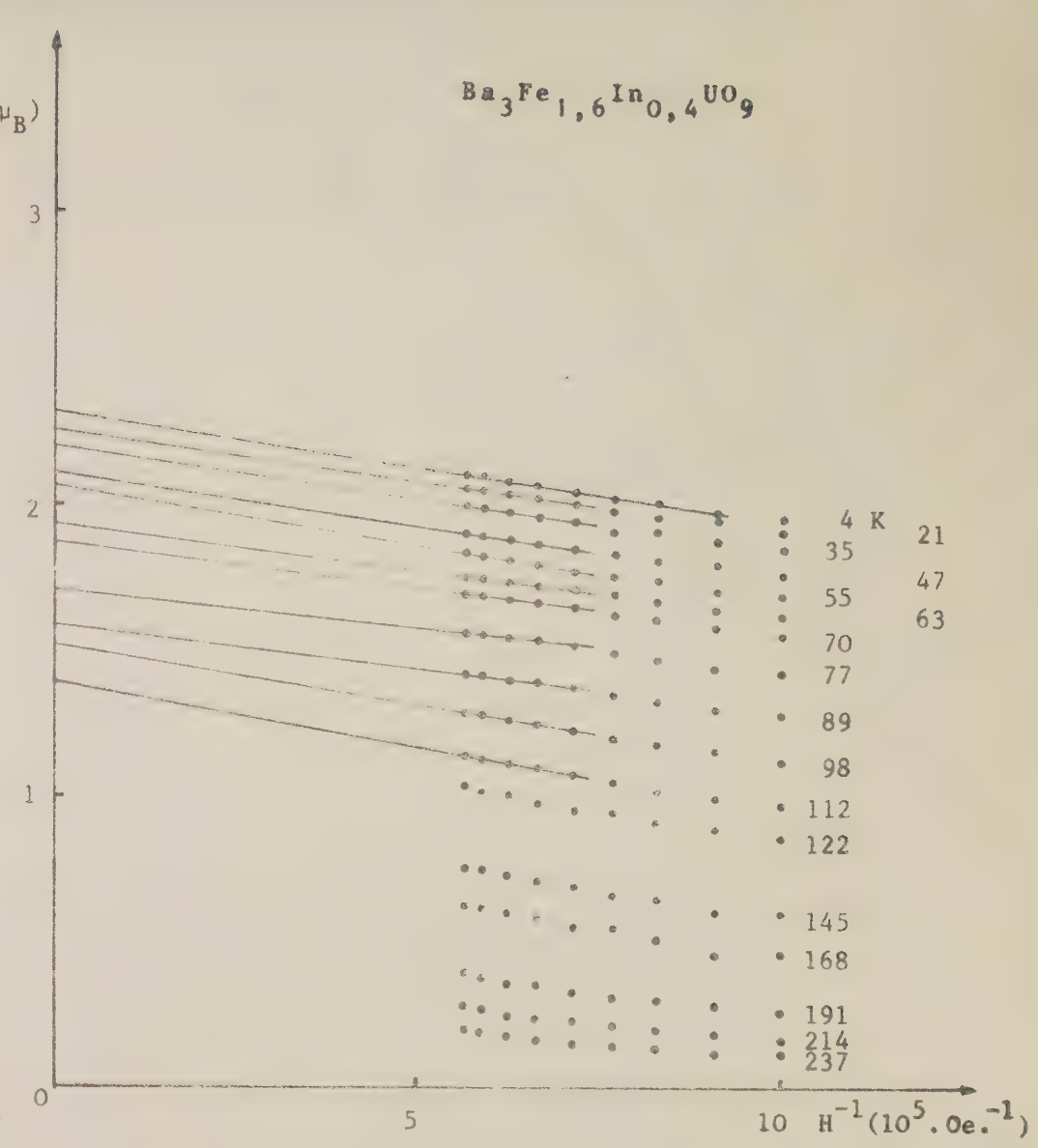

I (μ_B)
$Ba_3Fe_{1,6}In_{0,4}UO_9$
3
2
1
0
5
10
$H^{-1}(10^5.Oe.^{-1})$
4 K
21
35
47
55
63
70
77
89
98
112
122
145
168
191
214
237

Figure IV.6. Extrapolation de l'aimantation à champ infini de

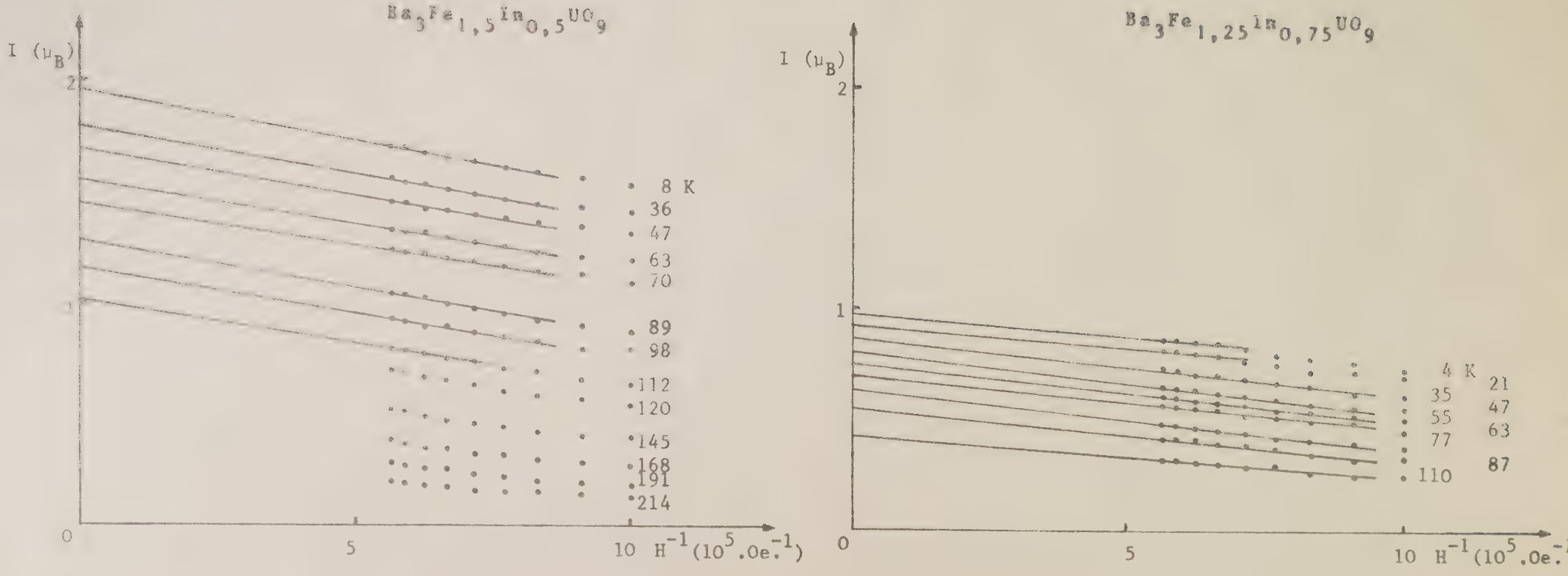


Figure IV.7. Variation de l'aimantation à saturation de $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$ en fonction de la température.

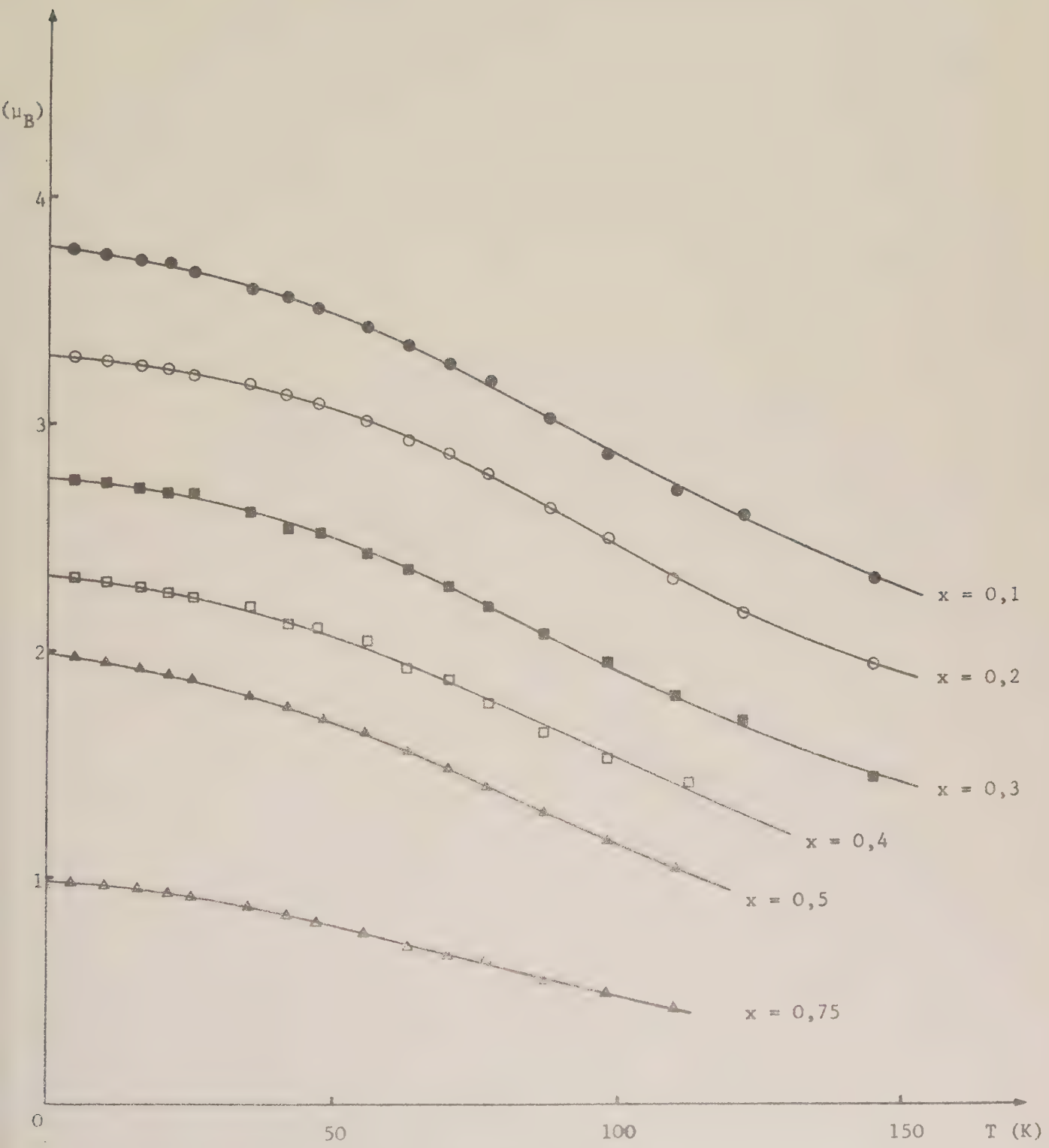
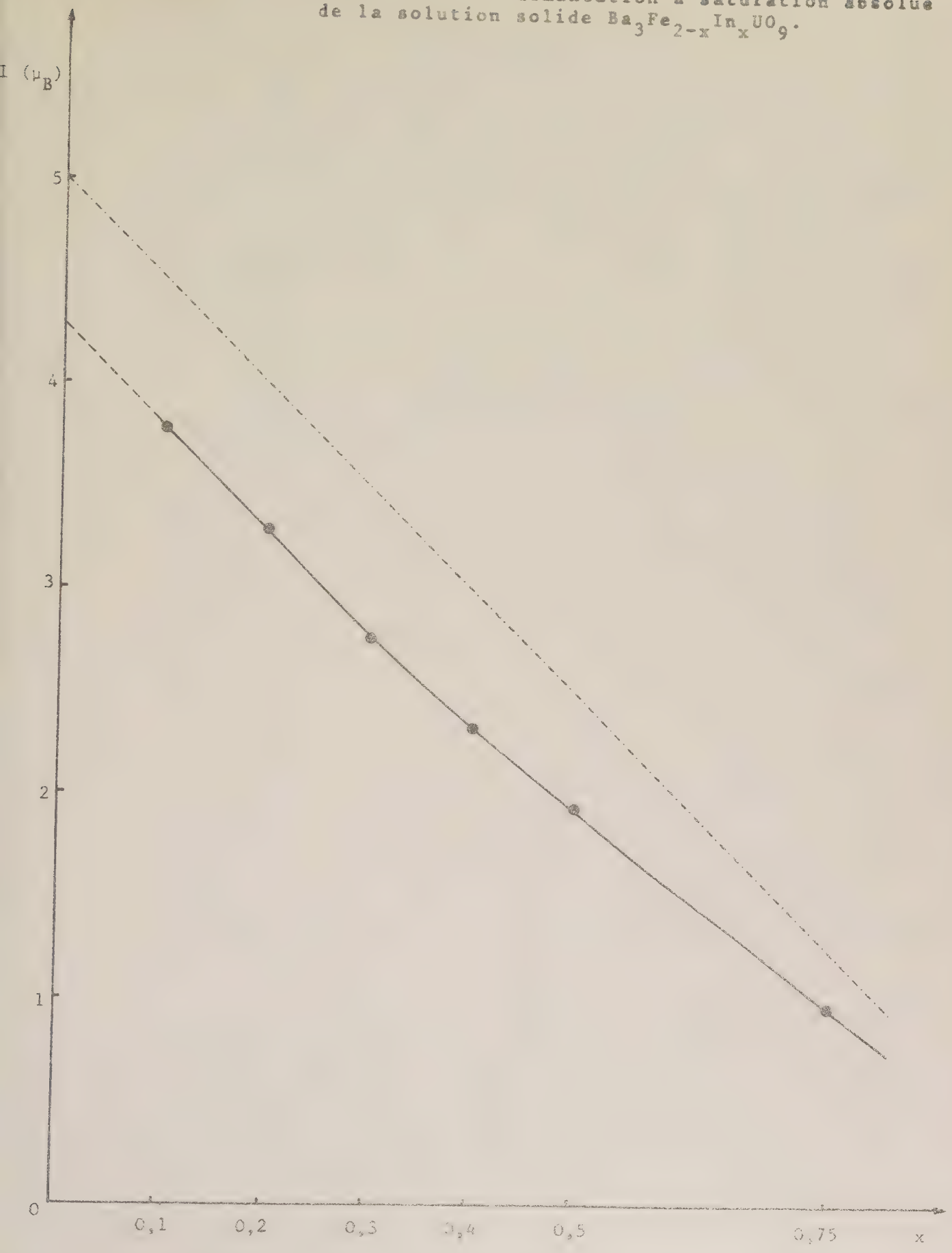


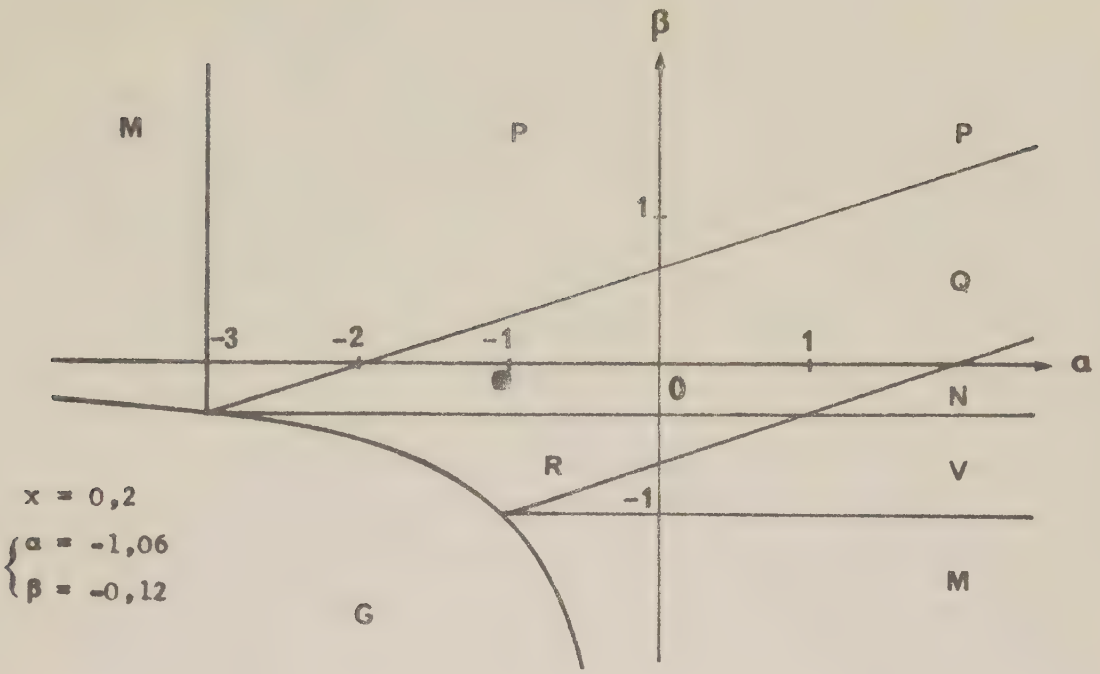
Figure IV.8. Variation de l'aimantation à saturation absolue de la solution solide $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$.

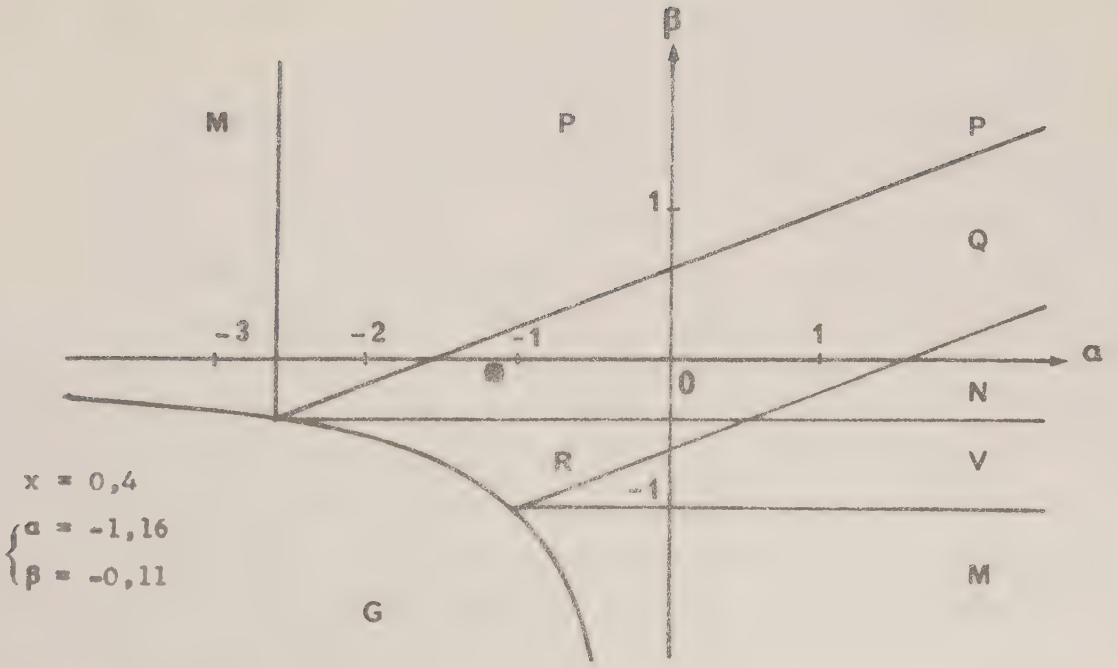


Sur la courbe donnant la variation de l'aimantation au zéro absolu en fonction de la substitution, nous avons reporté en pointillé cette variation dans le cas d'une substitution des ions Fe^{+3} par les ions In^{+3} sur le site 4b pour des composés obéissant strictement au ferrimagnétisme avec un parallèlisme parfait des moments. Nous avons vu que pour $Ba_3Fe_2UO_9$ ceci conduisait à une aimantation à saturation au zéro absolu de 5 μ_B puisque nous avions une différence de un Fe^{+3} entre les deux sous-réseaux 4a et 4b. L'aimantation à saturation au zéro absolu varie donc de 5 μ_B pour x = 0 à 2,5 μ_B pour x = 0,5, puisque $I^o_s = I^o_{sb} - I^o_{sa}$. Si la substitution s'effectuait sur le site 4a, l'aimantation varierait de 5 μ_B pour x = 0 à 7,5 μ_B pour x = 0,5. La courbe expérimentale montre que c'est la première hypothèse qui est la bonne. Ceci, d'ailleurs, corrobore les résultats cristallographiques et trouve une confirmation dans les valeurs des coefficients de champ moléculaire $n\alpha$ et $n\beta$. Cependant, la courbe expérimentale, ainsi que les valeurs reportées dans le tableau IV.5. montrent que si une diminution de l'aimantation à saturation au zéro absolu est bien observée en fonction de la substitution, les valeurs mesurées pour chaque terme sont bien inférieures aux valeurs théoriques. Ainsi, l'extrapolation de la courbe x = 0 conduit à une valeur de l'aimantation à saturation au zéro absolu de 4,30 μ_B au lieu de 4,65 μ_B, valeur observée pour $Ba_3Fe_2UO_9$. Après x = 0,4, il faut remarquer également une diminution de cet écart à la valeur théorique, la courbe expérimentale se rapprochant de la courbe théorique.

Les valeurs des coefficients de champ moléculaire présentent aussi quelques anomalies. Si les valeurs de α et β reportées sur le diagramme α,β (Fig. IV.9.) confirment que les courbes de variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température sont de type Q, et que, de plus, les interactions à l'intérieur des sous-réseaux sont

Figure IV.9. Solution solide $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$. Diagramme α, β





de type antiferromagnétique; en revanche, les valeurs absolues très faibles de $n\beta$ par rapport aux valeurs absolues de $n\alpha$ méritent aussi une explication.

Nous constatons, en effet, que si les interactions entre les sous-réseaux 4a et 4b tendent à s'affaiblir avec la substitution, les interactions à l'intérieur du sous-réseau 4a tendent, elles, à augmenter : au début elles sont du même ordre de grandeur que les interactions entre sous-réseaux, puis elles deviennent nettement plus fortes. Dès lors, il n'est plus possible de considérer les termes de la solution solide correspondants comme relevant du ferrimagnétisme simple, mais plutôt du ferrimagnétisme triangulaire comme le signale Herpin (58). Il est possible d'envisager une interprétation semblable à celle proposée par Yafet et Kittel (59) ou bien encore une interprétation plus récente, comme celle proposée par Geller dans les grenats fer-yttrium substitués (60). Toutes ces interprétations conduisent à admettre un affaiblissement de la contribution du sous-réseau 4a à l'aimantation résultante par désorientation progressive des moments élémentaires de ce sous-réseau. Il s'ensuit une augmentation de l'aimantation résultante avec la substitution ; ceci explique la remontée de la courbe expérimentale vers la courbe théorique à partir de $x = 0,4$.

Cependant, ceci n'explique pas l'écart observé au début de la substitution entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de l'aimantation à saturation, ni les faibles valeurs absolues de $n\beta$ par rapport à celles de $n\alpha$. Comme pour $Ba_3Fe_2UO_9$, il faut souligner le rôle joué par les groupements UO_6 dans ces composés. Nous avons dit, au chapitre II, qu'un transfert électronique partiel des anions oxygène vers l'uranium conduisait à considérer l'uranium VI comme porteur d'un moment propre : la contribution à l'aimantation résultante du sous-réseau 4a s'en trouve renforcée, tandis que l'aimantation résultante est affaiblie. Ces groupements UO_6 favorisent également un couplage de type ferroma-

gnétique des ions Fe^{+3} du sous-réseau 4b; dès lors, il est normal que les valeurs absolues de nß soient si faibles par rapport aux valeurs absolues de nα.

Pour terminer, nous remarquerons que, malgré une faible quantité d'ions In^{+3} (0,05) se substituant aux ions Fe^{+3} du sous-réseau 4a, aucune augmentation de l'aimantation résultante n'est à noter. Ceci peut s'expliquer par une légère désorientation des moments élémentaires du sous-réseau 4b, comme l'a montré Geller (60), il n'y a donc pas alors d'effet sur l'aimantation résultante.

IV.A.4. CONCLUSION

L'étude cristallographique de la solution solide $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$ montre qu'il y a solution solide totale de x = 0 à x = 2. Au cours de la substitution, il y a passage progressif du groupe d'espace Pa3 au groupe d'espace Fm3m. (Le groupe d'espace Pa3, rappelons-le, est un sous-groupe du groupe d'espace Fm3m).

L'évolution du (ou des) paramètre(s) de position de l'oxygène corrobore parfaitement la répartition proposée pour les cations sur les sites octaédriques. Cette répartition met en évidence deux propriétés :

1°) la substitution de l'ion Fe^{+3} par l'ion In^{+3} s'effectue d'abord sur le site 4b, conformément à la règle de distorsion minimum des sites (57) ;

2°) tant qu'il y a des ions Fe^{+3} sur le site 4b, tout l'uranium reste bloqué sur le site 4a.

La substitution fait passer d'un composé totalement ordonné $Ba_3Fe_2UO_9$ à un composé partiellement désordonné $Ba_3In_2UO_9$. Dans le premier nommé, le site 4a est plus grand que le site 4b, tandis que dans le second, ces sites sont égaux. L'égalité des sites se produit d'ailleurs une autre fois dans la solution solide pour x = 1. Cette solution solide peut donc être divisée en deux parties : la première

de x = 0 à x = 1 où le site 4a est de dimension supérieure au site 4b et la seconde, de x = 1 à x = 2 où c'est l'inverse. Dans les deux cas, la tendance est à l'égalisation des tailles des sites qui semble être un critère de stabilité de la maille cristalline.

L'étude des propriétés magnétiques révèle un comportement ferrimagnétique des termes étudiés. Pour les termes riches en fer (jusqu'à x = 0,5), la théorie de Néel s'applique bien. Les valeurs des coefficients $n\alpha$ et $n\beta$ indiquent un couplage antiferromagnétique des ions porteurs de moments sur les sous-réseaux 4a et 4b comme il était attendu. Les valeurs absolues de $n\beta$, bien inférieures à celles de $n\alpha$, confirment le rôle des groupements UO_6 du sous-réseau 4a, c'est-à-dire la tendance au couplage ferromagnétique. Les valeurs de l'aimantation à saturation au zéro absolu sont inférieures d'environ 0,7 μ_B aux valeurs attendues ; ceci aussi confirme le rôle particulier des groupements UO_6, à qui il est donc possible d'attribuer un moment propre de 0,7 μ_B, valeur supérieure à celle trouvée pour $Ba_3Fe_2UO_9$ (0,35 μ_B). Nous verrons plus loin s'il est possible de proposer une explication à cette différence.

Pour les termes moins riches en ions Fe^{+3}, il est difficile d'appliquer la théorie de Néel, la dilution des ions porteurs de moment étant trop forte. Plusieurs explications peuvent être proposées, elles traduisent toutes un même phénomène, à savoir une insaturation progressive du sous-réseau 4a qui entraîne une augmentation relative de l'aimantation spontanée résultante.

IV.B. LA SOLUTION SOLIDE $Ba_3 Fe_{2-x} Sc_x U O_9$

L'étude de cette solution solide a été entreprise afin de voir l'influence, sur les propriétés cristallographiques et magnétiques, de la substitution de l'ion Fe^{+3} par l'ion Sc^{+3} de la même période de la classification des éléments, mais diamagnétique et dont la taille est intermédiaire entre celle de Fe^{+3} et de U^{+6}. De plus, nous pourrons comparer ainsi l'évolution de ces propriétés avec celle observée lors de la substitution de Fe^{+3} par In^{+3}.

IV.B.1. PREPARATIONS

La méthode de synthèse utilisée ici est la même que celle précédemment décrite, c'est-à-dire la synthèse directe à partir des oxydes et carbonate élémentaires, suivant le schéma réactionnel :

$$3\ BaCO_3 + \left(\frac{2-x}{2}\right) Fe_2O_3 + \frac{x}{2} Sc_2O_3 + \frac{1}{3} U_3O_8 + \frac{1}{6} O_2$$

$$\rightarrow \quad Ba_3 Fe_{2-x} Sc_x U O_9 + 3\ CO_2$$

L'oxyde Sc_2O_3 est lui aussi un produit du commerce de grande pureté (99,9 %). Les recuits sont effectués également à haute température (1350°C).

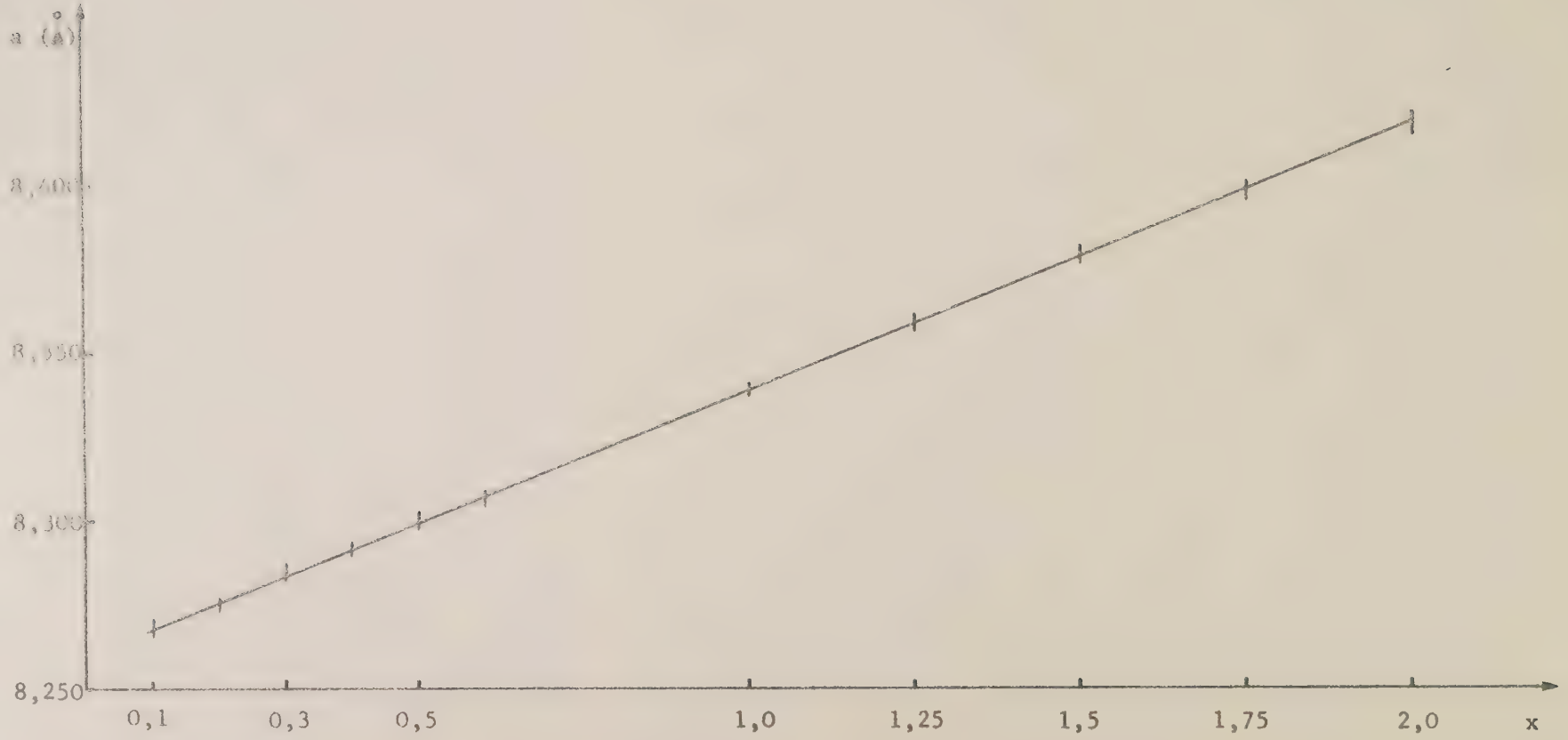
Les phases obtenues sont pures et bien cristallisées comme le montre l'analyse radiocristallographique.

IV.B.2. MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES

IV.B.2.1. Mesure des paramètres

La mesure des paramètres des différents termes étudiés de cette solution solide conduit à la courbe reportée figure IV.10. Comme dans la solution solide précédente, il faut remarquer que la loi de Végard s'applique

Figure IV.10. Variation du paramètre cristallin de la solution solide $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xUO_9$.



mal et qu'une augmentation "anormale" du paramètre pour les premiers termes est observée. Là encore, ceci semble bien être lié à la stabilité de la maille. Pour les termes correspondant à une substitution assez forte du fer par le scandium, cette anomalie disparaît (toujours, bien sûr,par rapport à une variation théorique du paramètre strictement proportionnelle à la substitution).

IV.B.2.2. Mesure des intensités de raies de diffraction X

La mesure des intensités de raies de diffraction X a conduit à des résultats différents de ceux obtenus pour la solution solide précédente. Avant de les examiner, une remarque préliminaire s'impose. Nous avons choisi de préparer les termes de même composition que ceux dont nous avons fait l'étude dans la solution solide de substitution par l'indium afin de faciliter la comparaison ; la répartition de ces composés dans la solution solide est donc la même. Les calculs effectués sur ordinateur à partir des mesures expérimentales nous ont permis d'établir le tableau IV.6. qui résume les résultats obtenus. Par ailleurs, dans les tableaux IV.7.a, b, c, d sont donnés quelques exemples d'intensités observées et calculées.

Nous avons également reporté dans le tableau IV.6. les résultats obtenus pour $Ba_3Fe_2UO_9$. Si nous examinons l'évolution de la répartition des cations sur les sites octaédriques en fonction de la substitution, il faut noter d'abord que la substitution s'effectue essentiellement sur le site 4b, comme pour la solution solide précédente. Ensuite, une remarque s'impose : l'uranium reste en totalité sur le site 4a jusqu'en x = 0,3, puis il migre partiellement sur le site 4b, et il est remplacé sur le site 4a par le scandium. La quantité d'uranium déplacée reste faible, elle passe de 0,05 à 0,10 ; à noter une petite anomalie pour

x = 1 où la quantité d'uranium en 4b est de 0,15 (Rappelons que le pas de variation adopté dans le programme de calcul pour les boucles de variation est de 0,05).

Tableau IV.6.

x	Répartition sur les sites 4a	4b	Position du baryum : 8c	Position de l'oxygène (24e ou 24d) x	y = z	R %
0	$UFe_{0,5}$	$Fe_{1,5}$	0,250	0,260	0,000	3,6
0,1	$UFe_{0,5}$	$Fe_{1,4}Sc_{0,1}$	0,250	0,260	0,000	11
0,2	$UFe_{0,5}$	$Fe_{1,3}Sc_{0,2}$	0,250	0,260	0,000	7
0,3	$UFe_{0,5}$	$Fe_{1,2}Sc_{0,3}$	0,250	0,260	0,000	6
0,4	$U_{0,95}Fe_{0,5}Sc_{0,05}$	$U_{0,05}Fe_{1,1}Sc_{0,35}$	0,250	0,260	0,000	3,7
0,5	$U_{0,95}Fe_{0,5}Sc_{0,05}$	$U_{0,05}Fe_{1}Sc_{0,45}$	0,250	0,260	0,000	4,7
0,6	$U_{0,95}Fe_{0,5}Sc_{0,05}$	$U_{0,05}Fe_{0,9}Sc_{0,55}$	0,250	0,260	0,000	4,2
1	$U_{0,85}Fe_{0,5}Sc_{0,15}$	$U_{0,15}Fe_{0,5}Sc_{0,85}$	0,250	0,260	0,000	3
1,25	$U_{0,9}Fe_{0,5}Sc_{0,1}$	$U_{0,1}Fe_{0,25}Sc_{1,15}$	0,250	0,250	0,000	2,9
1,5	$U_{0,9}Fe_{0,5}Sc_{0,1}$	$U_{0,1}Sc_{1,4}$	0,250	0,250	0,000	2
2	$U_{0,9}Sc_{0,6}$	$U_{0,1}Sc_{1,4}$	0,250	0,265	0,000	3,9

Du point de vue des paramètres de position des différents ions en présence, il faut remarquer que le paramètre de position du baryum est constant avec la valeur x = 0,250 pour tous les termes étudiés de la solution solide, ce qui permet d'adopter comme groupe d'espace

Tableau IV.7.a

Intensités observées et calculées pour $Ba_3 Fe_{1,6} Sc_{0,4} U O_9$

Groupe d'espace Fm3m

Paramètre x de position de l'oxygène : 0,260

(Position 24e)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	10,9	10,0
2 0 0	0,0	0,0
2 2 0	100,0	100,7
3 1 1	6,7	7,4
2 2 2	4,5	4,9
4 0 0	30,8	31,5
3 3 1	4,5	3,9
4 2 0	1,2	0,0
4 2 2	38,1	38,1
5 1 1 / 3 3 3	3,3	2,3
4 4 0	18,6	18,2
5 3 1	2,6	2,4
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,0
6 2 0	17,1	17,3
5 3 3	0,0	1,1
6 2 2	0,0	1,0
4 4 4	6,4	6,8
7 1 1 / 5 5 1	2,6	1,7
6 4 0	0,0	0,0
6 4 2	25,8	26,6
7 3 1 / 5 5 3	4,6	3,0
8 0 0	5,2	4,9
7 3 3	0,0	1,3
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,1
8 2 2 / 6 6 0	22,6	24,9

R = 3,7 %

Tableau IV.7.b

Intensités observées et calculées pour Ba_3 Fe Sc U O_9

Groupe d'espace Fm3m

Paramètre x de position de l'oxygène : 0,260

(Position 24e)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	6,9	6,0
2 0 0	0,0	0,0
2 2 0	100,0	99,1
3 1 1	4,6	4,5
2 2 2	4,0	4,8
4 0 0	28,7	29,8
3 3 1	2,5	2,3
4 2 0	0,7	0,1
4 2 2	35,4	34,3
5 1 1 / 3 3 3	1,9	1,3
4 4 0	15,4	15,7
5 3 1	1,7	1,2
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,0
6 2 0	14,5	14,1
5 3 3	0,0	0,5
6 2 2	0,0	0,8
4 4 4	5,5	5,3
7 1 1 / 5 5 1	0,0	0,8
6 4 0	0,0	0,0
6 4 2	19,7	19,6
7 3 1 / 5 5 3	0,0	1,3
8 0 0	3,6	3,4
7 3 3	0,0	0,6
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,1
8 2 2 / 6 6 0	17,8	16,3
7 5 1 / 5 5 5	0,0	1,1
6 6 2	0,0	0,7
8 4 0	19,7	20,7

R = 3 %

Tableau IV.7.c

Intensités observées et calculées pour $Ba_3 Fe_{0,5} Sc_{1,5} U O_9$

Groupe d'espace Fm3m

Paramètre x de position de l'oxygène : 0,250

(Position 24e)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	10,3	9,1
2 0 0	0,0	0,1
2 2 0	100,0	99,7
3 1 1	5,7	5,2
2 2 2	4,0	5,0
4 0 0	29,9	30,3
3 3 1	2,2	2,2
4 2 0	0,9	0,1
4 2 2	34,9	34,8
5 1 1 / 3 3 3	1,1	1,6
4 4 0	15,8	16,1
5 3 1	0,0	1,6
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,0
6 2 0	14,5	14,2
5 3 3	0,0	0,6
6 2 2	0,0	0,9
4 4 4	5,6	5,4
7 1 1 / 5 5 1	0,0	1,0
6 4 0	0,0	0,0
6 4 2	20,4	19,7
7 3 1 / 5 5 3	2,1	1,3
8 0 0	3,3	3,4
7 3 3	0,0	0,5
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,0
8 2 2 / 6 6 0	16,9	16,2
7 5 1 / 5 5 5	0,0	1,3
6 6 2	0,0	0,7
8 4 0	20,2	20,1

R = 2 %

Tableau IV.7.d

Intensités observées et calculées pour $Ba_3 Sc_2 U O_9$

Groupe d'espace Fm3m

Paramètre x de position de l'oxygène : 0,265

(Position 24e)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	9,1	6,4
2 0 0	0,0	0,1
2 2 0	100,0	99,5
3 1 1	5,6	5,3
2 2 2	3,4	5,0
4 0 0	28,1	29,6
3 3 1	2,9	2,9
4 2 0	0,9	0,1
4 2 2	33,7	33,7
5 1 1 / 3 3 3	1,7	1,4
4 4 0	14,8	15,2
5 3 1	1,8	1,3
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,0
6 2 0	13,3	13,7
5 3 3	0,0	0,6
6 2 2	0,0	0,8
4 4 4	4,8	5,0
7 1 1 / 5 5 1	1,1	0,8
6 4 0	0,0	0,0
6 4 2	18,5	18,2
7 3 1 / 5 5 3	2,4	1,4
8 0 0	3,0	3,0
7 3 3	0,0	0,6
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,1
8 2 2 / 6 6 0	15,6	14,2
7 5 1 / 5 5 5	0,0	1,0
6 6 2	0,0	0,5
8 4 0	17,9	16,6

R = 3,9 %

pour l'ensemble de la solution solide, le groupe Fm3m. C'est une différence notable par rapport à la substitution du fer par l'indium. Tout au plus, pourrait-on constater un léger déplacement du baryum pour x = 0,1, mais comme pour $Ba_3Fe_2UO_9$, l'amélioration apportée aux valeurs calculées des intensités est si faible qu'elle ne mérite pas d'être retenue.

Quant au paramètre de position de l'oxygène (en Fm3m, seul le paramètre x varie), il est constant jusqu'en x = 1. Pour x = 1,25 et x = 1,5, il prend la valeur idéale x = 0,250, puis augmente de nouveau pour x = 2. Là encore ces variations prennent tout leur sens en considérant la dimension respective des sites 4a et 4b. A cet effet, nous allons utiliser la méthode des invariants, comme nous l'avons fait pour la substitution par l'indium. Dans le tableau IV.8. nous avons reporté la répartition des cations sur les sites 4a et 4b et la valeur correspondante de l'invariant.

De x = 0 à x = 1, nous pouvons constater que le site 4a est plus grand que le site 4b, le paramètre de l'oxygène prend donc une valeur supérieure à 0,250. Pour x = 1,25 et x = 1,5, les deux sites sont pratiquement de même taille, le paramètre de position de l'oxygène prend la valeur idéale x = 0,250. De x = 1,5 à x = 2, le site 4a a, de nouveau, une dimension supérieure à celle du site 4b, le paramètre de position de l'oxygène a, de nouveau, une valeur supérieure à 0,250.

Il faut noter ici une légère différence entre le mécanisme de substitution du fer par le scandium et celui du fer par l'indium. En effet, si la substitution a bien lieu préférentiellement dans les deux cas sur le site 4b, le site 4a évolue différemment. Il reste inchangé jusqu'en x = 0,4 pour la solution solide de substitution par le scandium, au lieu de x = 0,1 pour l'indium et

surtout lorsqu'il y a migration d'ions du site 4a vers le site 4b ; c'est ici l'uranium qui se déplace, facilitant quelque peu l'égalisation des dimensions des sites octaédriques, égalisation qui semble favoriser la stabilité de la maille. Au sujet de la stabilité, il faut remarquer qu'elle est affaiblie par une très faible substitution comme l'indiquent les valeurs assez élevées du facteur d'incertitude R pour les premiers termes. Nous essayerons, plus loin, de proposer une explication à cela.

Tableau IV.8.

x	Répartition sur le site 4a	Invariant β_a(Å)	Répartition sur le site 4b	Invariant β_b(Å)
0	$UFe_{0,5}$	2,166	$Fe_{1,5}$	2,020
0,1	$UFe_{0,5}$	2,166	$Fe_{1,4}Sc_{0,1}$	2,030
0,2	$UFe_{0,5}$	2,166	$Fe_{1,3}Sc_{0,2}$	2,040
0,3	$UFe_{0,5}$	2,166	$Fe_{1,2}Sc_{0,3}$	2,050
0,4	$U_{0,95}Fe_{0,5}Sc_{0,05}$	2,164	$U_{0,05}Fe_{1,1}Sc_{0,35}$	2,063
0,5	$U_{0,95}Fe_{0,5}Sc_{0,05}$	2,164	$U_{0,05}Fe_{1}Sc_{0,45}$	2,073
0,6	$U_{0,95}Fe_{0,5}Sc_{0,05}$	2,164	$U_{0,05}Fe_{0,9}Sc_{0,55}$	2,083
1	$U_{0,85}Fe_{0,5}Sc_{0,15}$	2,159	$U_{0,15}Fe_{0,5}Sc_{0,85}$	2,128
1,25	$U_{0,9}Fe_{0,5}Sc_{0,1}$	2,162	$U_{0,10}Fe_{0,25}Sc_{1,15}$	2,151
1,5	$U_{0,9}Fe_{0,5}Sc_{0,1}$	2,162	$U_{0,1}Sc_{1,4}$	2,176
2	$U_{0,9}Sc_{0,6}$	2,212	$U_{0,1}Sc_{1,4}$	2,176

IV.B.3. MESURES MAGNETIQUES

IV.B.3.1. Mesure des susceptibilités paramagnétiques

La mesure des susceptibilités paramagnétiques des différents termes de la solution solide se traduit par les courbes de variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température qui sont représentées figures IV.11. et IV.12.

Ces courbes mettent en évidence un comportement ferrimagnétique des composés étudiés. Les valeurs de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température portées dans le programme de calcul des coefficients de l'équation de Néel nous ont permis de dresser le tableau IV.9. où figurent, en fonction de x, les valeurs des coefficients $1/\chi_o$, σ et θ, ainsi que la valeur de la constante de Curie fixée pour chaque terme à sa valeur théorique. Sont ajoutées également les valeurs de ces coefficients pour $Ba_3Fe_2UO_9$.

Tableau IV.9.

x	C	$1/\chi_o$	σ	$\theta_{(K)}$
0	8,75	89	21000	247
0,1	8,31	108	28000	239
0,2	7,87	105	26000	221
0,3	7,44	122	28000	214
0,4	7,00	99	27000	231
0,5	6,56	109	28000	216
1	4,37	72	5000	199

Figure IV.11. Variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire de $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xUO_9$ en fonction de la température.

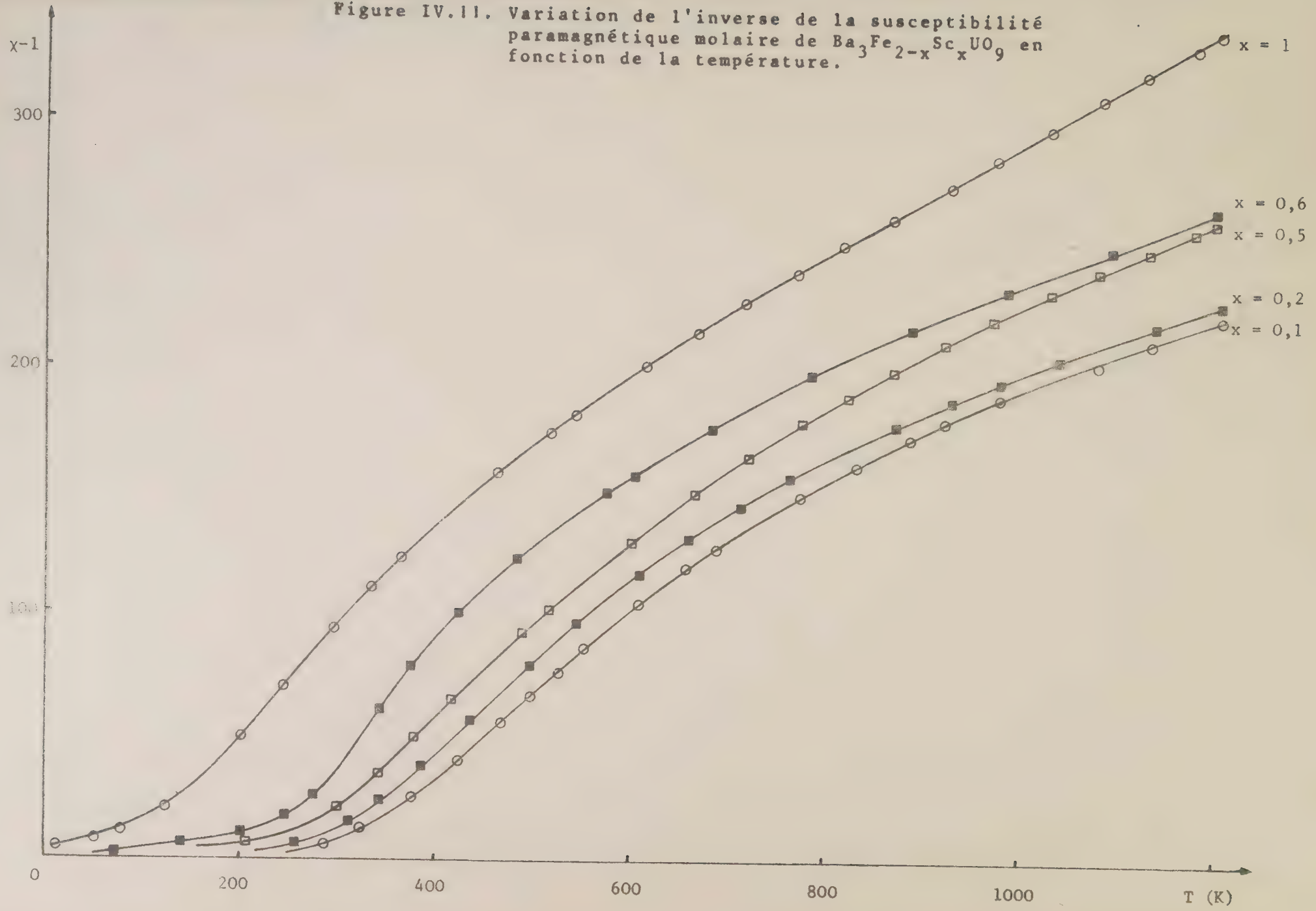
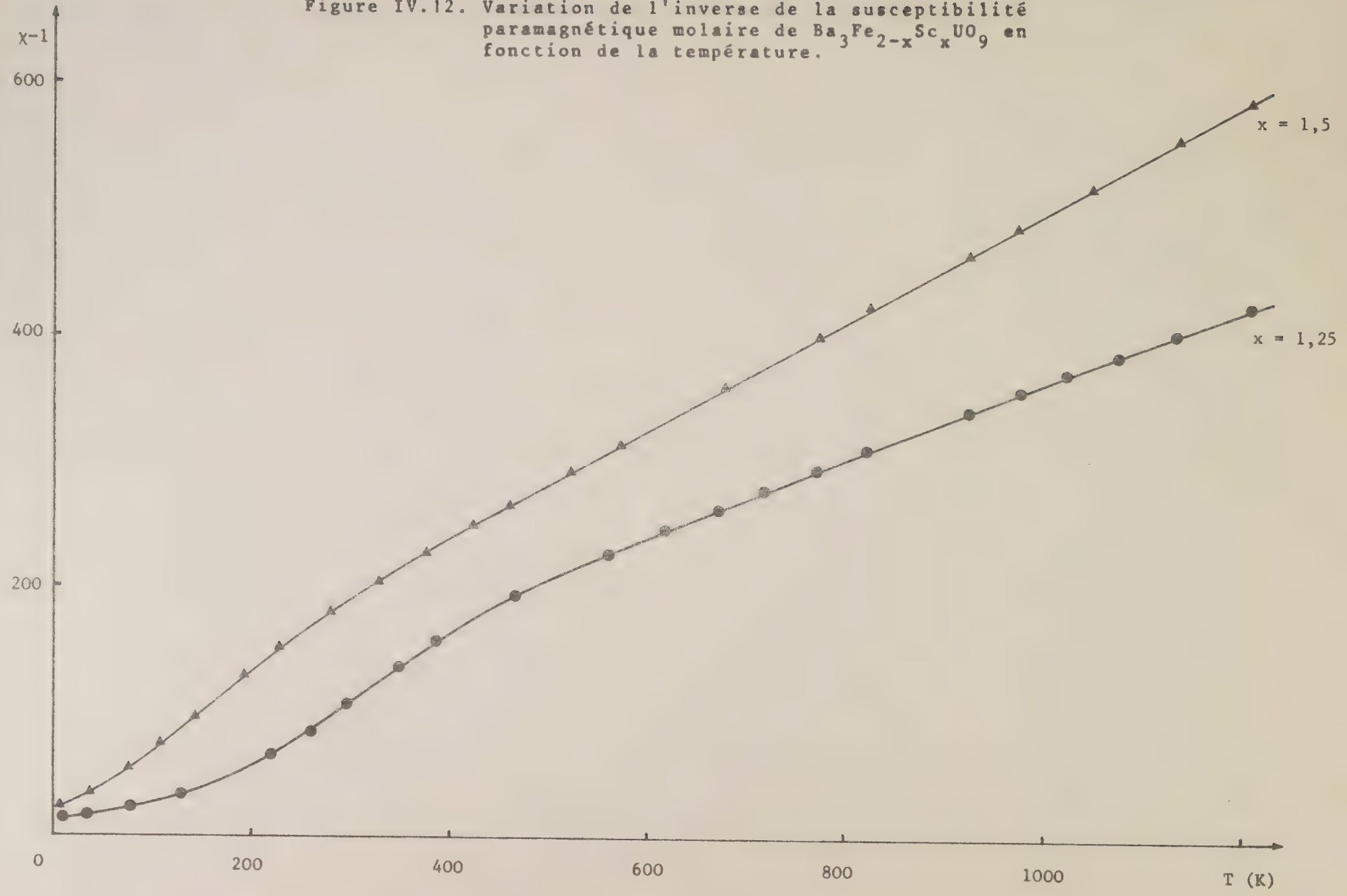


Figure IV.12. Variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire de $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xUO_9$ en fonction de la température.



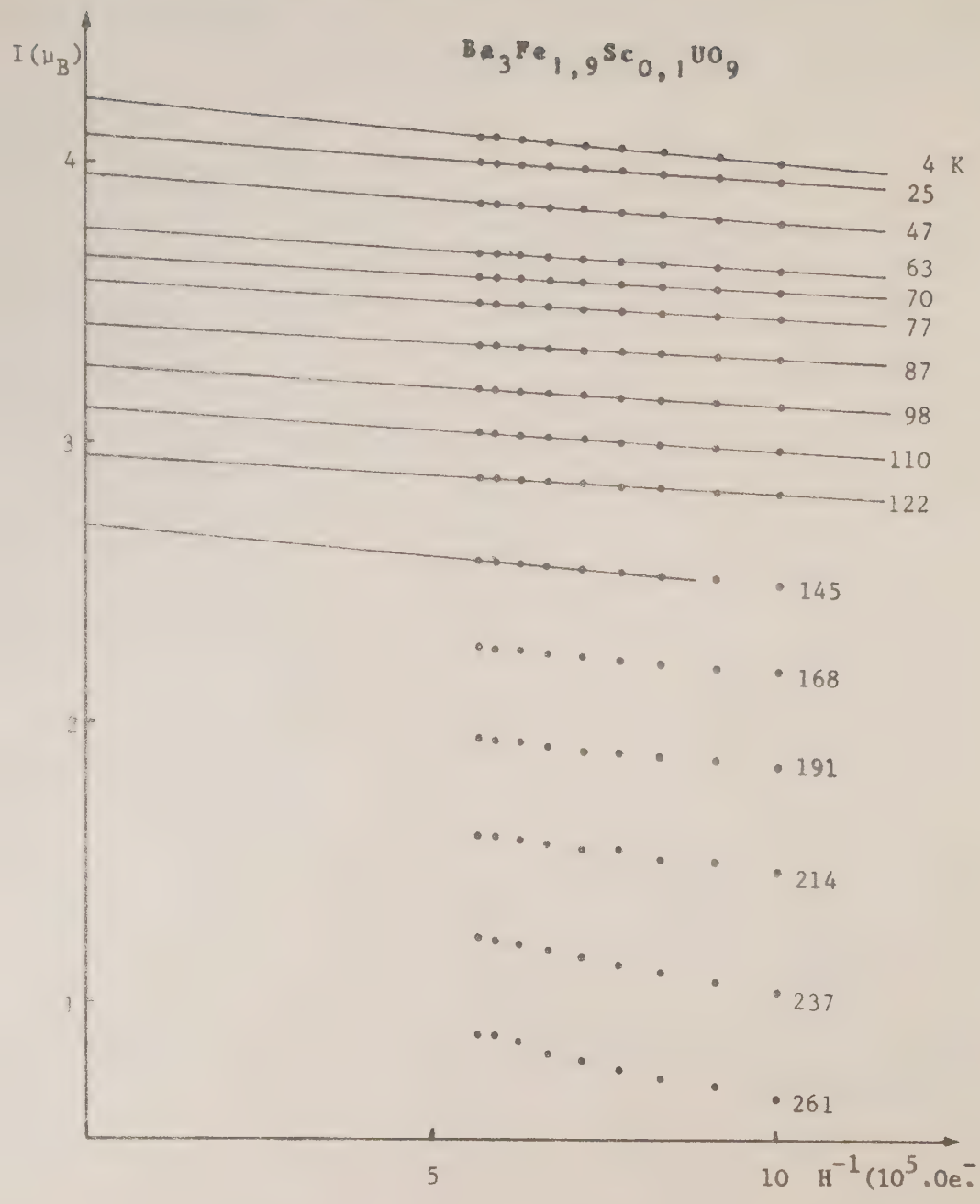
Il faut constater ici aussi une grande homogénéité dans les résultats obtenus, tout au moins pour les six premiers termes. En effet, tous ces termes obéissent à une loi de variation à peu près semblable. Pour x = 1, la loi de variation hyperbolique tend de plus en plus vers son asymptote, ceci est d'ailleurs parfaitement normal puisque les ions porteurs de moment magnétique commencent à être très dilués.

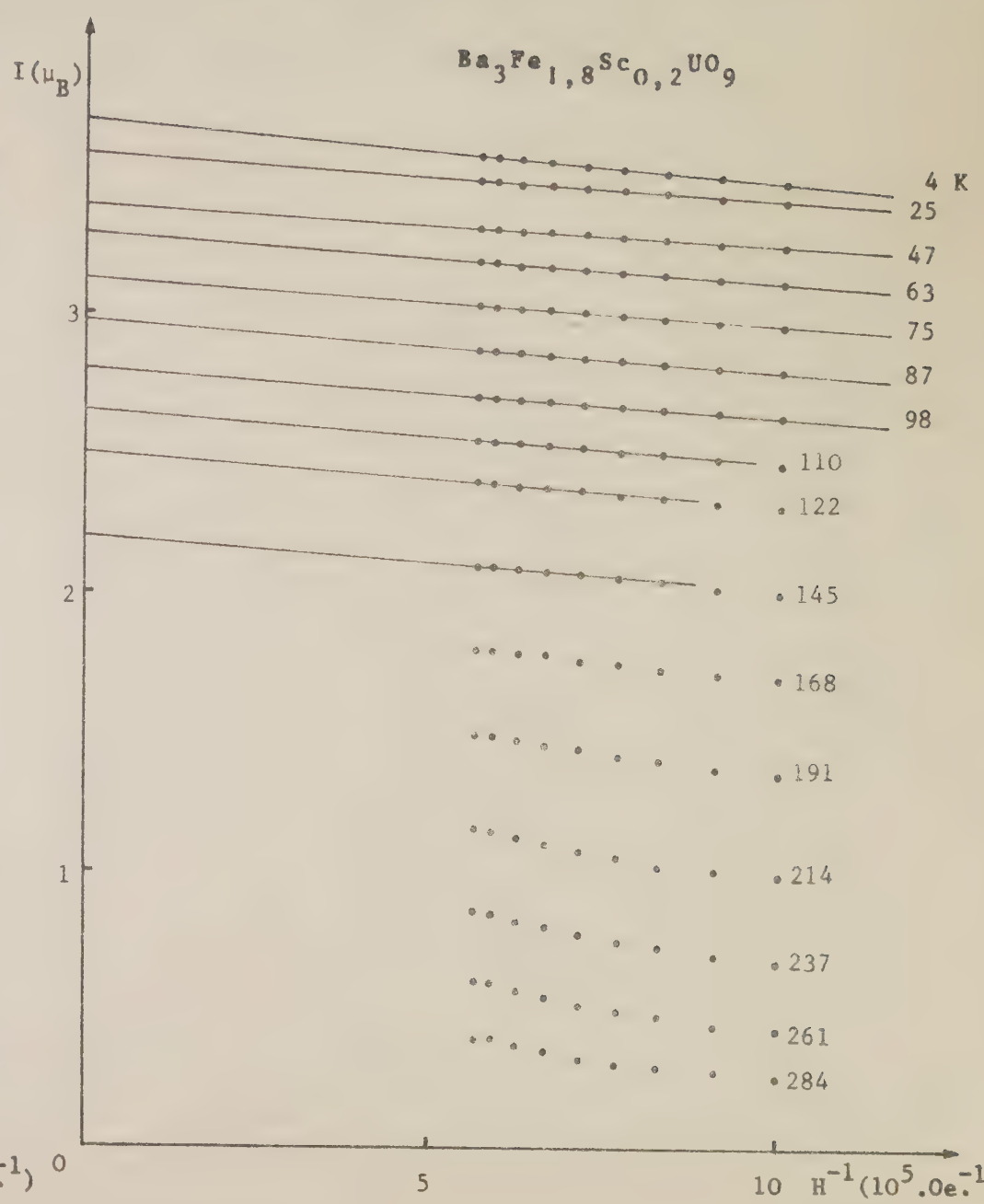
IV.B.3.2. Mesure des aimantations spontanées

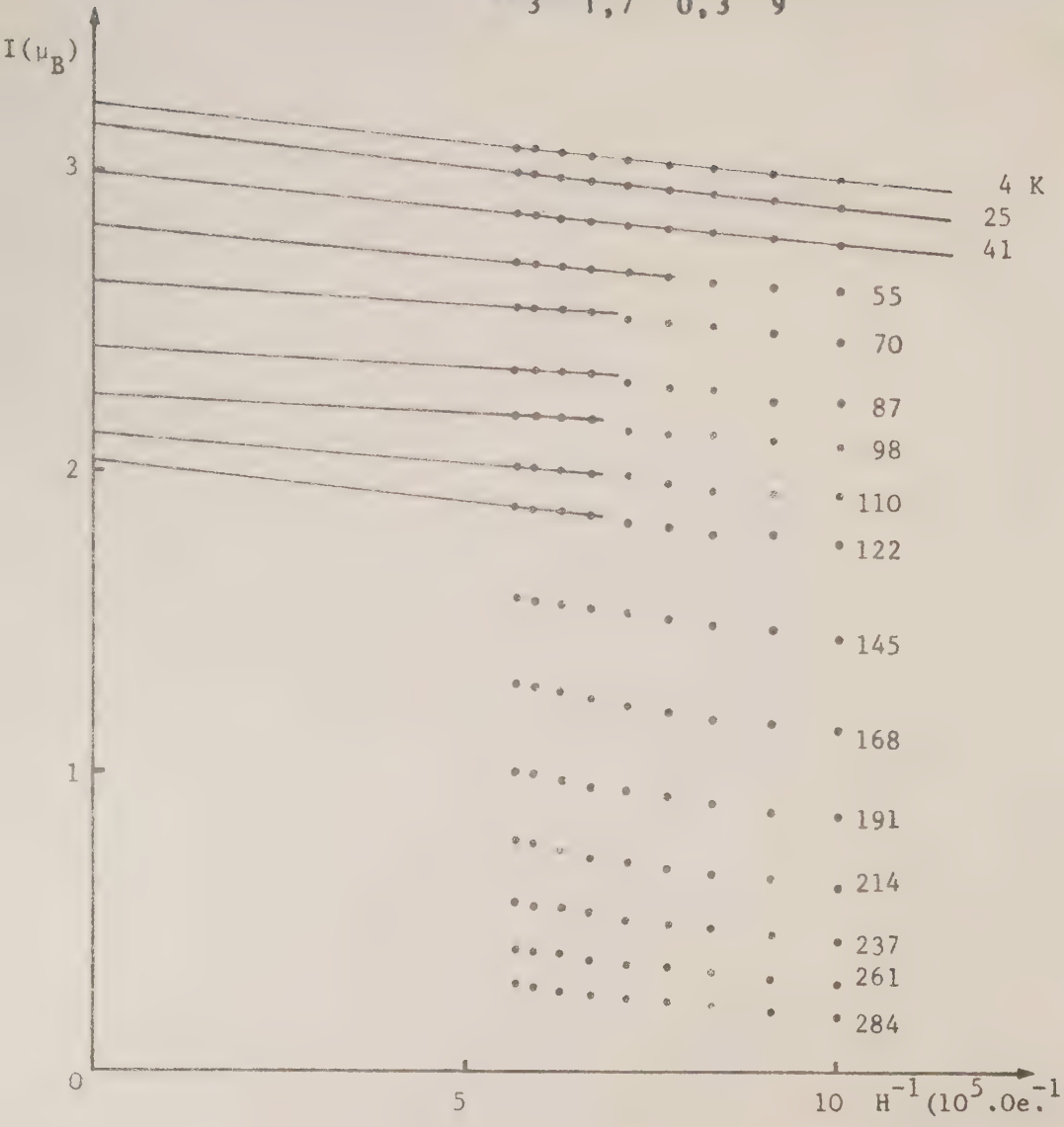
La mesure des aimantations spontanées a été effectuée sur tous les termes de la solution solide. Pour les termes qui pouvaient être saturés en champ, nous avons tracé, d'une part les courbes de variation de l'aimantation spontanée en fonction de l'inverse du champ pour des températures déterminées (Fig. IV.13., IV.14., IV.15.), puis la courbe de variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température (Fig. IV.16.), enfin, nous avons tracé la courbe de variation de l'aimantation à saturation au zéro absolu en fonction de la substitution (Fig. IV.17.).

Afin de vérifier si l'allure des courbes d'aimantation à saturation en fonction de la température était bien de type Q, nous avons déterminé la valeur des coefficients de champ moléculaire à partir des paramètres de l'équation de Néel. Les valeurs des coefficients α, β et n ainsi que de $n\alpha$, $n\beta$ et de l'aimantation à saturation au zéro absolu pour chaque terme étudié sont reportées dans le tableau IV.10. Comme dans tous les autres tableaux, figurent également les valeurs correspondantes pour $Ba_3Fe_2UO_9$.

Ces courbes et ce tableau méritent quelques commentaires. Tout d'abord, les courbes de variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température sont bien de type Q comme le confirment les valeurs de α


I(μB)
Ba3Fe1,9Sc0,1UO9
4
3
2
1
4 K
25
47
63
70
77
87
98
110
122
145
168
191
214
237
261
5
10
H-1(10^5.Oe.-1)


I(μB)
Ba3Fe1,8Sc0,2UO9
3
2
1
0
4 K
25
47
63
75
87
98
110
122
145
168
191
214
237
261
284
5
10
H-1(10^5.Oe.-1)


$Ba_3Fe_{1,7}Sc_{0,3}UO_9$
$I(\mu_B)$
3
2
1
0
5
10
$H^{-1}(10^5.Oe.^{-1})$
4 K
25
41
55
70
87
98
110
122
145
168
191
214
237
261
284

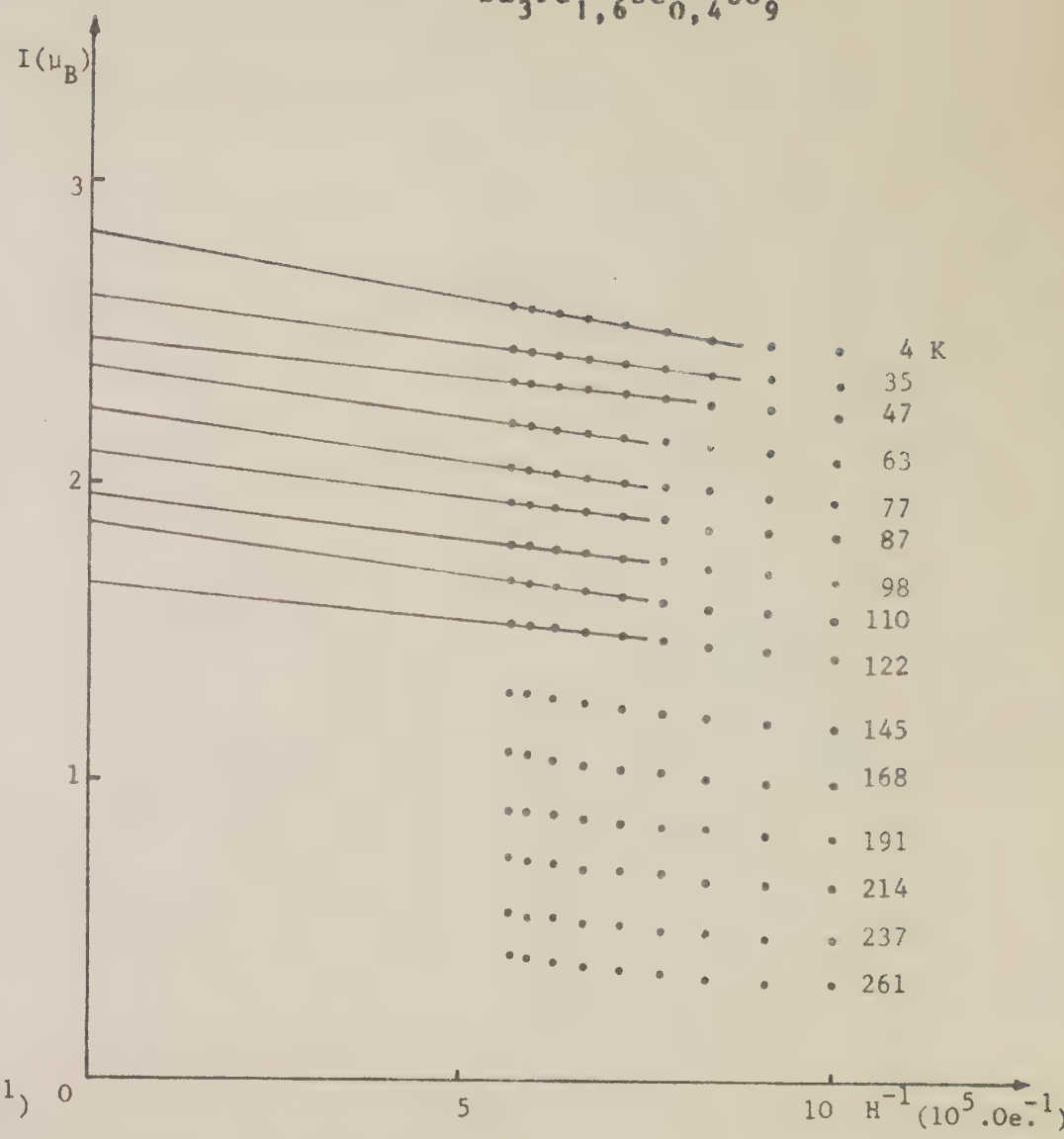
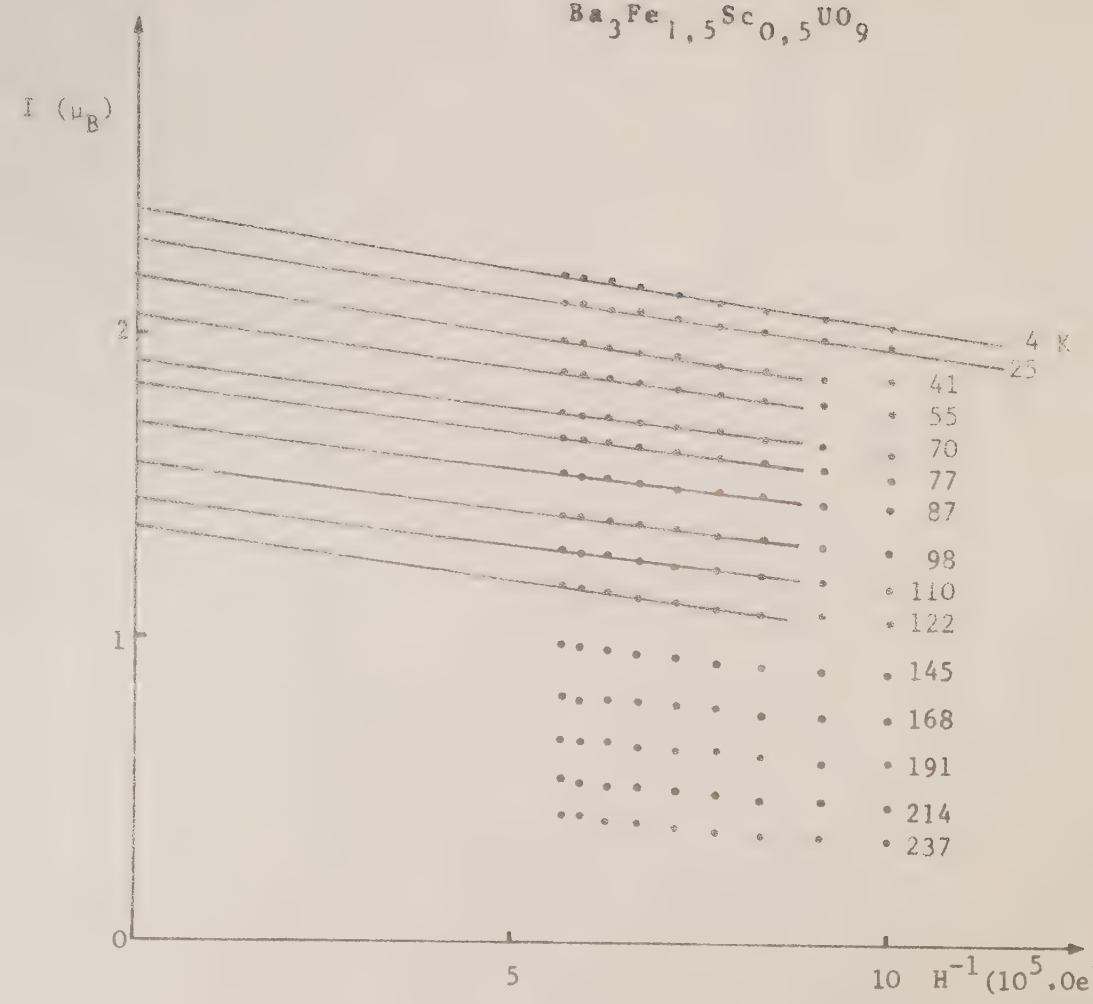

$Ba_3Fe_{1,6}Sc_{0,4}UO_9$
$I(\mu_B)$
3
2
1
0
5
10
$H^{-1}(10^5.Oe.^{-1})$
4 K
35
47
63
77
87
98
110
122
145
168
191
214
237
261

Figure IV.15. Extrapolation de l'aimantation à champ infini de



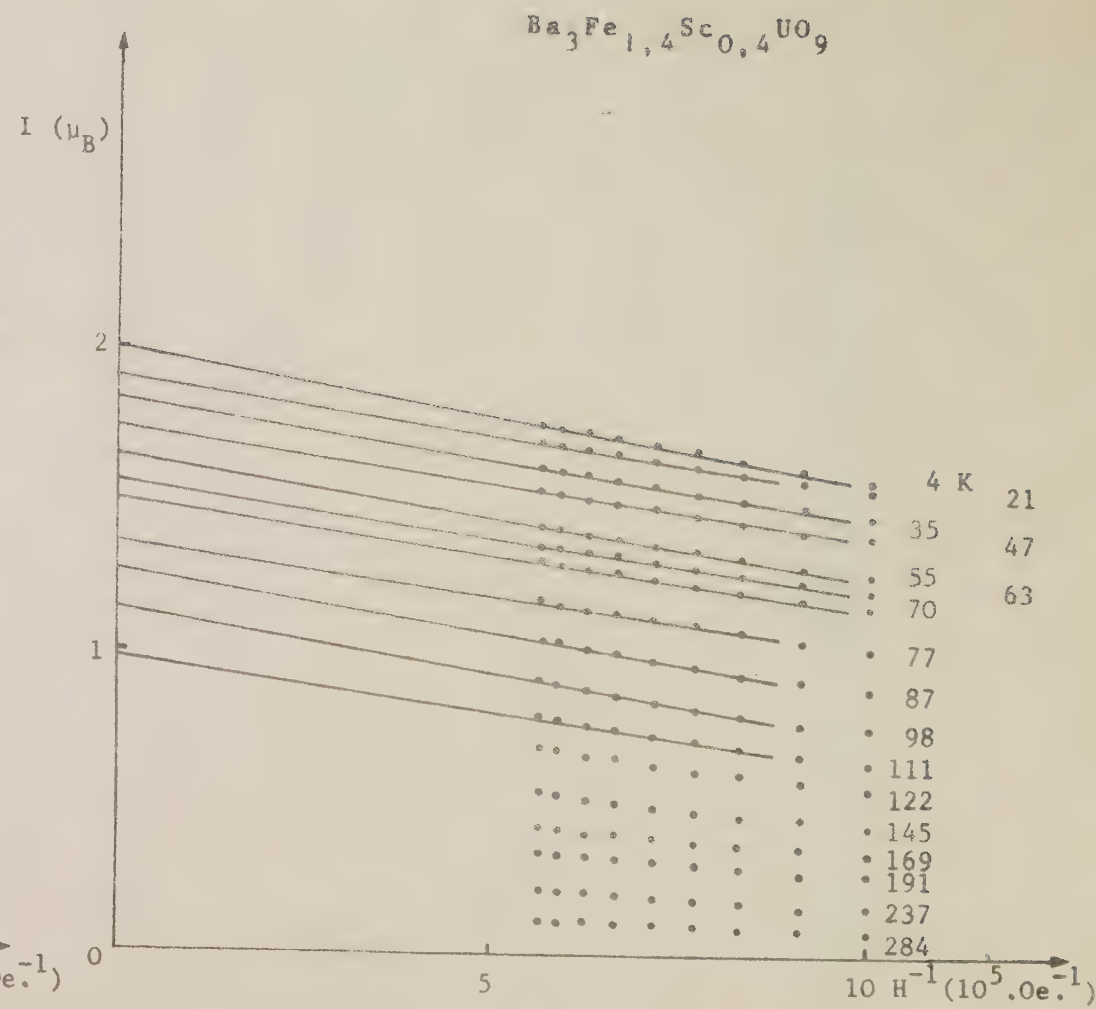


Figure IV.16. Variation de l'aimantation à saturation de $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xUO_9$ en fonction de la température.

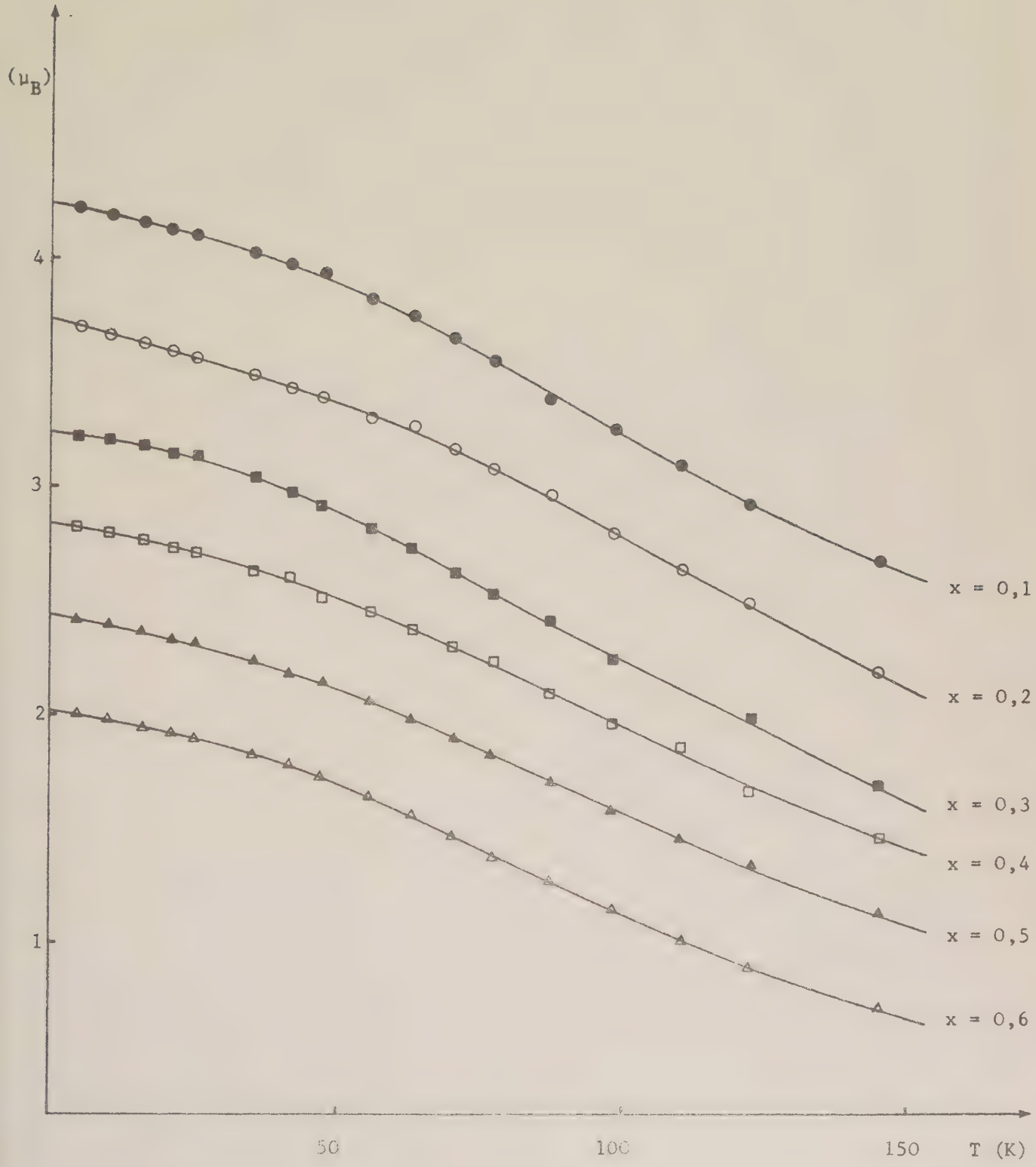
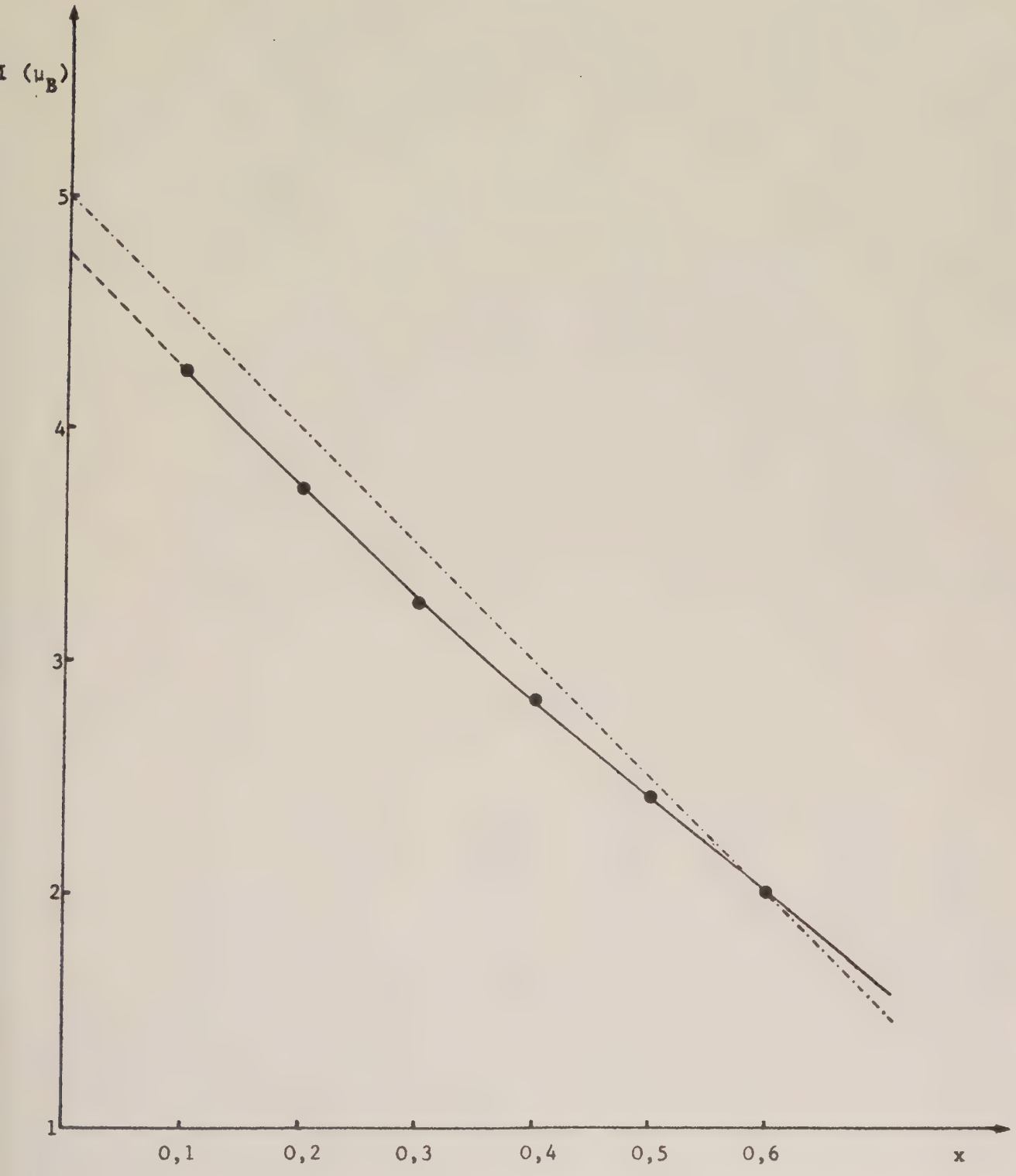


Figure IV.17. Variation de l'aimantation à saturation absolue de la solution solide $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xUO_9$.

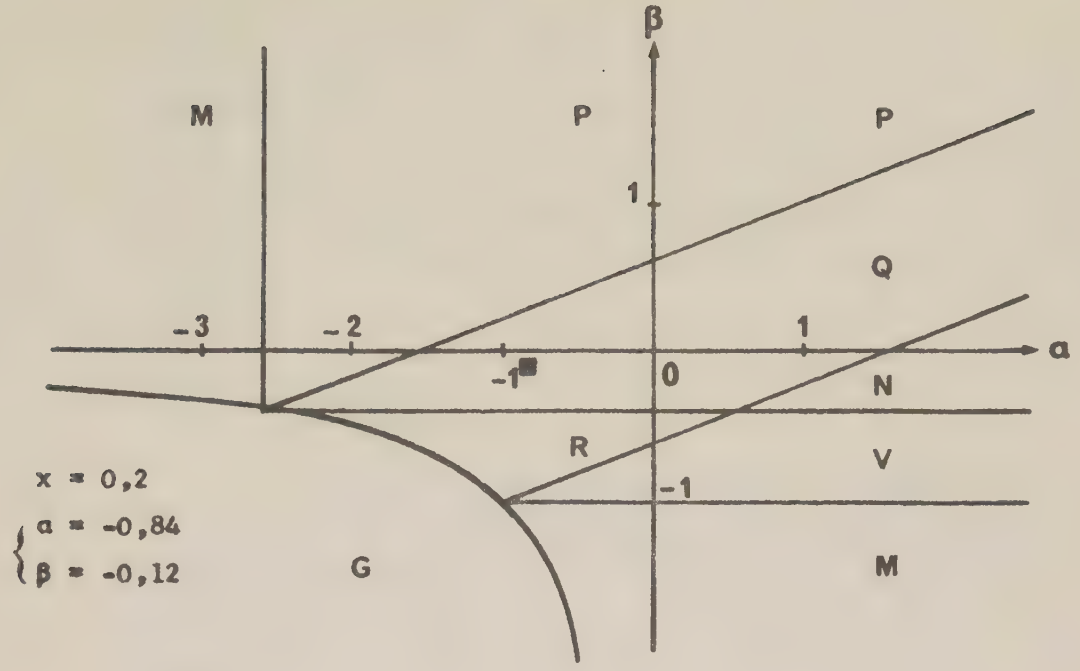


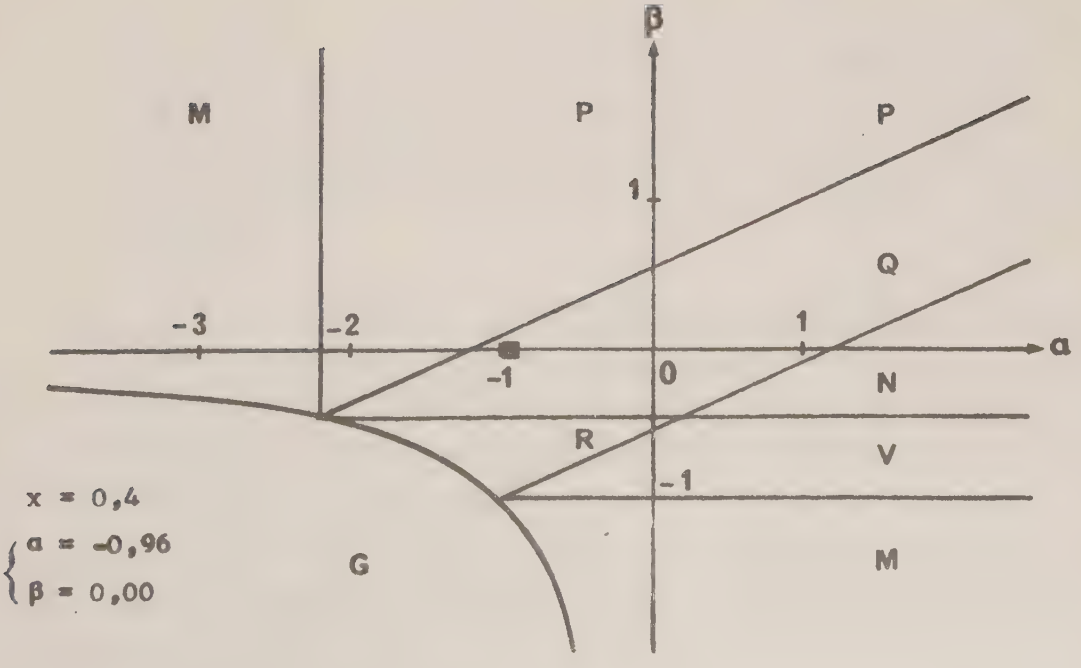
β reportées sur le diagramme α, β (Fig.IV.18.). Ces valeurs indiquent qu'il existe un couplage antiferromagnétique des ions porteurs de moment à l'intérieur de chaque sous-réseau. Les valeurs absolues de nβ sont beaucoup plus petites que celles de nα ; comme nous l'avons déjà vu, c'est le fait des groupements UO_6 qui favorisent un couplage de type ferromagnétique pour les ions Fe^{+3} du sous-réseau 4b. C'est à ces mêmes groupements qu'il faut attribuer le décalage de la courbe expérimentale de variation de l'aimantation à saturation au zéro absolu en fonction de la substitution par rapport à la courbe théorique représentée en pointillés sur la figure IV.10., puisqu'il est possible alors de leur attribuer un moment propre ainsi que nous l'avons déjà mentionné. Ce décalage, analogue à celui observé dans la substitution par l'indium est cependant moins marqué. Cette évolution confirme la répartition proposée pour la substitution du fer par le scandium sur le site 4b. En effet, rappelons le, une substitution du fer par le scandium sur le site 4a se traduirait par une augmentation de l'aimantation résultante avec la substitution.

Tableau IV.10.

x	α	β	n	nα	nβ	I_s^o
0	- 1	- 0,13	173	- 173	- 23	4,65
0,1	- 1,11	- 0,15	199	- 222	- 29	4,25
0,2	- 1,14	- 0,12	190	- 217	- 23	3,75
0,3	- 1,18	- 0,15	206	- 244	- 31	3,25
0,4	- 1,16	0	182	- 210	0	2,85
0,5	- 1,21	- 0,01	188	- 227	- 1,2	2,45
1	- 0,81	+ 0,36	118	- 95	+ 42	-

Figure IV.18. Solution solide $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xO_9$. Diagramme α,β





Enfin, il faut remarquer que, comme dans le cas de la substitution par l'indium, une remontée de la courbe expérimentale de variation de l'aimantation à saturation au zéro absolu est observée à partir de x = 0,4. Là aussi, celà signifie que nous sommes vraisemblablement en limite d'application de la théorie du ferrimagnétisme simple et qu'il faut alors envisager une théorie plus compliquée du type de celle évoquée lors de l'étude de la solution solide précédente.

IV.B.4. CONCLUSION

L'étude cristallographique et magnétique de la solution solide $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xUO_9$ nous a permis de mettre en évidence l'influence de la substitution de Fe^{+3} ion porteur de moment par l'ion Sc^{+3} diamagnétique, de plus grande dimension, sur les propriétés de $Ba_3Fe_2UO_9$.

L'étude cristallographique montre, tout d'abord, qu'il y a solution solide totale entre $Ba_3Fe_2UO_9$ et $Ba_3Sc_2UO_9$. Tous les termes de la solution solide admettent comme groupe d'espace le groupe Fm3m. Les distorsions locales créées par la substitution ne semblent pas entraîner un passage, même temporaire, au sous-groupe Pa3, sauf, peut-être, pour le premier terme x = 0,1, comme nous l'avons déjà indiqué. Il semble bien en effet qu'une très faible substitution déstabilise la maille cristalline entraînant des anomalies, par exemple, dans les valeurs du paramètre de maille.

L'ordre cristallographique établi pour $Ba_3Fe_2UO_9$ n'est pas conservé totalement au cours de la substitution. Un désordre partiel apparaît dès x = 0,4 ; cependant, $Ba_3Sc_2UO_9$ n'est pas totalement désordonné. Le taux d'ordre peut ici être déterminé avec une bonne précision, comme pour $Ba_3Fe_2UO_9$, étant donné les différences importantes existant entre le facteur de diffusion de l'uranium et les

facteurs de diffusion du scandium et du fer. Entre ces deux derniers, en revanche, l'écart est faible, mais l'étude cristallographique permet cependant de dire que la substitution du fer par le scandium a lieu préférentiellement sur le site 4b.

En effet, l'évolution du paramètre x de position de l'oxygène apporte un élément de réponse. De x = 0 à x = 1, ce paramètre est constant. Si la substitution avait lieu sur le site 4a, ce paramètre devrait croître jusqu'en x = 0,5 puisque la taille du site 4a augmenterait plus que celle du site 4b, ensuite il devrait diminuer ce qui n'est pas observé. De plus, une telle substitution ferait croître la distorsion entre les dimensions des sites 4a et 4b, or, les études précédentes ont montré que la tendance toujours constatée était inverse.

L'étude magnétique d'ailleurs confirme sans ambiguité la substitution proposée. Elle met en évidence pour les premiers termes de la solution solide un comportement de substance ferrimagnétique. La loi proposée par Néel rend bien compte, pour ces termes, de l'allure des courbes de variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température. Les coefficients d'interactions entre les sous-réseaux 4a et 4b font apparaître un couplage antiferromagnétique ; il en est de même à l'intérieur des sous-réseaux. Les interactions observées à l'intérieur du sous-réseau 4b sont nettement moins fortes que celles observées à l'intérieur du sous-réseau 4a, toujours pour la même raison que dans le cas de $Ba_3Fe_2UO_9$ et des solutions solides précédentes, à savoir la présence des groupements UO_6 qui favorise les interactions de type ferromagnétique. Ces groupements sont également responsables de l'écart entre les valeurs théoriques et observées de l'aimantation à saturation au zéro absolu constaté pour les premiers termes de la solution solide. Cependant, ici, cet écart n'est que de 0,25 μ_B au lieu de 0,7 μ_B , écart observé dans la solution solide de substitution par l'indium, ou 0,35 μ_B écart observé pour $Ba_3Fe_2UO_9$.

A partir de x = 0,4, cet écart diminue, ceci correspond pour une faible part à la migration de 0,05 U^{+6} du site 4a vers le site 4b et surtout au phénomène déjà constaté dans le cas de l'indium, à savoir la dilution des ions porteurs de moment magnétique et la désorientation progressive des moments des ions du sous-réseau 4a qui, diminuant sa contribution à l'aimantation résultante, renforce cette dernière.

IV.C. CONCLUSION DE L'ETUDE DE LA SUBSTITUTION DU CATION Fe^{+3} DANS $Ba_3 Fe_2 U O_9$

Pour terminer ce chapitre, il nous reste à comparer les résultats obtenus lors de la substitution de l'ion Fe^{+3} par l'ion In^{+3} à ceux obtenus lors de la substitution de l'ion Fe^{+3} par l'ion Sc^{+3}. Nous envisagerons successivement les aspects cristallographiques puis magnétiques de ces résultats.

Sur le plan cristallographique, la première remarque qui s'impose est qu'il y a, dans les deux cas, solution solide totale. Ensuite, ces deux solutions ont un comportement analogue à peu de chose près, comme le montre le mécanisme de substitution. Ce mécanisme de substitution est constitué de deux étapes : la première va de $Ba_3 \{(U Fe_{0,5}) (Fe_{1,5})\} O_9$ à $Ba_3 \{(U Fe_{0,5}) (A_{1,5})\} O_9$ avec A = In, Sc, c'est la substitution sur le site 4b. La deuxième va de $Ba_3 \{(U Fe_{0,5}) (A_{1,5})\} O_9$ à $Ba_3 A_2 U O_9$, la substitution a lieu maintenant sur le site 4a.

Pour les termes extrêmes des solutions solides, c'est-à-dire $Ba_3Fe_2UO_9$, $Ba_3In_2UO_9$ et $Ba_3Sc_2UO_9$, il faut remarquer une évolution intéressante de l'ordre cristallographique en fonction de la dimension des cations répartis sur les sites octaédriques. Ainsi, $Ba_3Fe_2UO_9$ présente un ordre total des cations sur les sites 4a et 4b, il s'écrit

alors $Ba_3\{(U\ Fe_{0,5})\ (Fe_{1,5})\}\ O_9$, $Ba_3Sc_2UO_9$ présente lui un ordre partiel et s'écrit $Ba_3\{(U_{0,9}\ Sc_{0,6})\ (U_{0,1}\ Sc_{1,4})\}O_9$, enfin $Ba_3In_2UO_9$ présente un désordre encore plus grand, difficile à déterminer, mais dont nous avons donné une limite inférieure $Ba_3\{(U_{0,8}\ In_{0,7})\ (U_{0,2}\ In_{1,3})\}\ O_9$. En fonction de leur dimension, les cations répartis sur les sites octaédriques peuvent être classés de la façon suivante : $U^{+6} \simeq In^{+3} > Sc^{+3} \gg Fe^{+3}$. Il est possible de dire alors que, à différence de charge égale, plus les cations cohabitant sur un même site ont une dimension différente, plus l'ordre est grand. Ce fait confirme que, lorsque la différence de charge pour un cation moyen sur chaque site est égale à 2 (charge moyenne sur le site 4a + 5, sur le site 4b + 3), c'est le facteur dimensionnel qui joue un rôle prépondérant dans l'apparition de l'ordre. Une conclusion analogue a été formulée pour les pérovskites de formule $A_2BB'O_6$, ainsi le composé Ba_2FeUO_6 présente un ordre total, tandis que le composé Ba_2FeTaO_6 n'en présente pas (42, 61). Dans les deux cas, la différence de charge est égale à 2, mais dans Ba_2FeTaO_6, les deux cations en site octaédrique ont même dimension, alors que dans Ba_2FeUO_6, il y a une grande différence.

Il convient de noter également que la variation du (ou des) paramètre(s) de position de l'oxygène est très significative, car, comme nous l'avons vu, elle permet de décrire qualitativement le mécanisme de substitution ; cette variation, d'ailleurs, est continue avec la substitution. Une autre variation continue, liée d'ailleurs à la précédente, est le changement de groupe d'espace Fm3m - Pa3. Ce changement s'effectue sans solution de continuité car le groupe d'espace Pa3 est sous-groupe de Fm3m. Le passage du groupe Fm3m au groupe Pa3 est observé dans la substitution par l'indium. Il semble correspondre à une maille cristalline de moins en moins stable, nous avons déjà remarqué ce phénomène dans la solution solide $Ba_{3-x}Sr_xFe_2UO_9$. Ici un

faible apport de substituant déstabilise la maille, ceci est compensé dans la substitution par l'indium par un simple déplacement de l'alcalino-terreux. Dans le cas de la substitution par le scandium, cela ne se passe pas de la même manière et il est possible de proposer le mécanisme suivant : le scandium substituant au lieu d'entrer dans la maille $Ba_3Fe_2UO_9$, entre dans la maille Ba_3UO_6 et la stabilise sous forme de composé pérovskite cubique Ba_3UO_6, x Sc_2O_3, cette pérovskite stabilisée entre alors en solution solide avec $Ba_3Fe_2UO_9$ plus ou moins parfaitement pour former une maille apparemment homogène.

Sur le plan magnétique, jusqu'à x = 0,4, les composés obéissent à la loi de Néel sur le ferrimagnétisme ; au-delà, cette loi ne semble plus s'appliquer correctement. Tout se passe comme si le sous-réseau 4a étant de plus en plus insaturé, sa contribution à l'aimantation résultante diminuait d'autant. L'aimantation résultante I_s^o, puisque $I_s^o = I_{sb}^o - I_{sa}^o$, augmente alors. Plusieurs explications peuvent être proposées, celle de Gilléo : la diminution du nombre de voisins porteurs de moment supprime des interactions (62) ; celle de Geller : la substitution d'un ion porteur de moment par un ion diamagnétique sur un sous-réseau entraîne une désorientation des moments élémentaires sur l'autre (60) ; ou encore celle de Ishikawa : dans les systèmes magnétiques dilués se forment des amas magnétiques isolés dans une matrice non magnétique (63). Nous ne pouvons malheureusement choisir parmi ces explications, nos moyens d'étude ne nous le permettent pas.

Pour les termes des solutions solides riches en fer, le calcul des coefficients α et β confirme l'allure des courbes expérimentales de variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température ; ces courbes sont de type Q. Les différents coefficients de champ moléculaire sont du même ordre de grandeur dans les deux solu-

tions solides, les écarts observés n'étant pas significatifs. En revanche, les valeurs relatives des coefficients nα et nβ retiennent l'attention. Les sites 4a et 4b étant de même coordinence, les coefficients nα et nβ devraient avoir une valeur voisine, caractérisant des interactions de type antiferromagnétique à l'intérieur des sous-réseaux. Or, si pour le sous-réseau 4a, il en est bien ainsi, pour le sous-réseau 4b, ces interactions sont très faibles et tendent à devenir de type ferromagnétique. Ceci est dû aux groupements UO_6 qui favorisent les couplages ferromagnétiques entre ions Fe^{+3}.

Ces groupements UO_6 sont également responsables de l'écart observé entre la courbe théorique de variation de l'aimantation à saturation au zéro absolu en fonction de la substitution, pour une substitution s'effectuant sur le site 4b, et la courbe expérimentale. Cet écart est observé dans les deux solutions solides étudiées, mais il est différent. Ainsi, pour la solution solide $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$ il est de 0,7 μ_B et pour $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xUO_9$ il est de 0,25 μ_B, tandis que pour $Ba_3Fe_2UO_9$ il est de 0,35 μ_B. Pour justifier ces écarts, nous proposons l'explication suivante :

Dans les groupements UO_6, il y a un transfert électronique partiel des anions oxygène vers les orbitales 5f vacantes de U^{+6} qui sont alors stabilisées. Ce transfert n'est pas indépendant des cations voisins. Supposons qu'il puisse y avoir également un transfert électronique partiel des anions oxygène vers les orbitales éventuellement vacantes de ces cations, alors il y aura concurrence entre les deux transferts et l'effet dû au groupement UO_6 sera atténué. L'ion Sc^{+3} a une sous-couche 3d vide, ses orbitales 3d peuvent entrer en concurrence avec les orbitales 5f de l'uranium et atténuer l'effet du groupement UO_6 de façon non négligeable, tandis que l'ion Fe^{+3} a une sous-couche 3d à demi-remplie, donc plus stable, il est,

par suite, moins efficace. Quant à l'ion In^{+3}, sa sous-couche 4d étant pleine, il ne dispose pas d'orbitales d disponibles et ne peut atténuer l'effet du groupement UO_6. C'est pourquoi ce sont les composés substitués par l'indium qui donnent les écarts les plus grands, ceux substitués par le scandium donnant les plus petits.

C H A P I T R E V

LA NON-STOECHIOMETRIE EN OXYGENE : LA SOLUTION SOLIDE $Ba_3 Fe_2 U_{1-x} W_x O_9$

Après avoir étudié successivement la substitution du baryum par le strontium, du fer par l'indium et le scandium, nous allons considérer maintenant la substitution de l'uranium par le tungstène dans le composé à structure pérovskite $Ba_3Fe_2UO_9$.

Cependant, l'étude de cette solution solide présente quelque difficulté par rapport aux études précédentes. En effet, il n'y a pas solution solide totale entre $Ba_3Fe_2UO_9$ et $Ba_3Fe_2WO_9$ comme nous allons le voir en étudiant le diagramme d'existence de la structure pérovskite proposé par Poix (64).

V.1. DIAGRAMME D'EXISTENCE DE LA STRUCTURE PEROVSKITE

Dans les chapitres précédents, nous avons déjà indiqué que Goldschmidt a proposé un facteur de tolérance t permettant de fixer les conditions d'existence de la structure pérovskite. Ce facteur de tolérance s'exprime, en utilisant la méthode des invariants proposée par Poix, par le rapport :

$$t = \frac{\theta}{\beta\sqrt{2}}$$

où θ est l'invariant correspondant au site de coordinence 12 et β celui correspondant au site de coordinence 6.

Pour obtenir le diagramme (Fig. V.1.), nous portons l'invariant θ en fonction de l'invariant β. Sur ce diagramme figurent les droites correspondant à t = 1 ; 0,9 et 0,8. La courbe d'équation $\theta = - 0,406\ \beta^2 + 2,165\ \beta$ est également tracée, elle est obtenue à partir de la relation empirique suivante :

$$\beta_c = - 0,168\ \beta^2 + 1,311\ \beta$$

où β_c est l'invariant critique au dessous duquel l'octaèdre d'oxygène ne peut plus être régulier. Cette valeur de β_c, reportée dans la relation $\beta + \theta = 1,207a$, nous donne l'équation de la courbe définie ci-dessus.

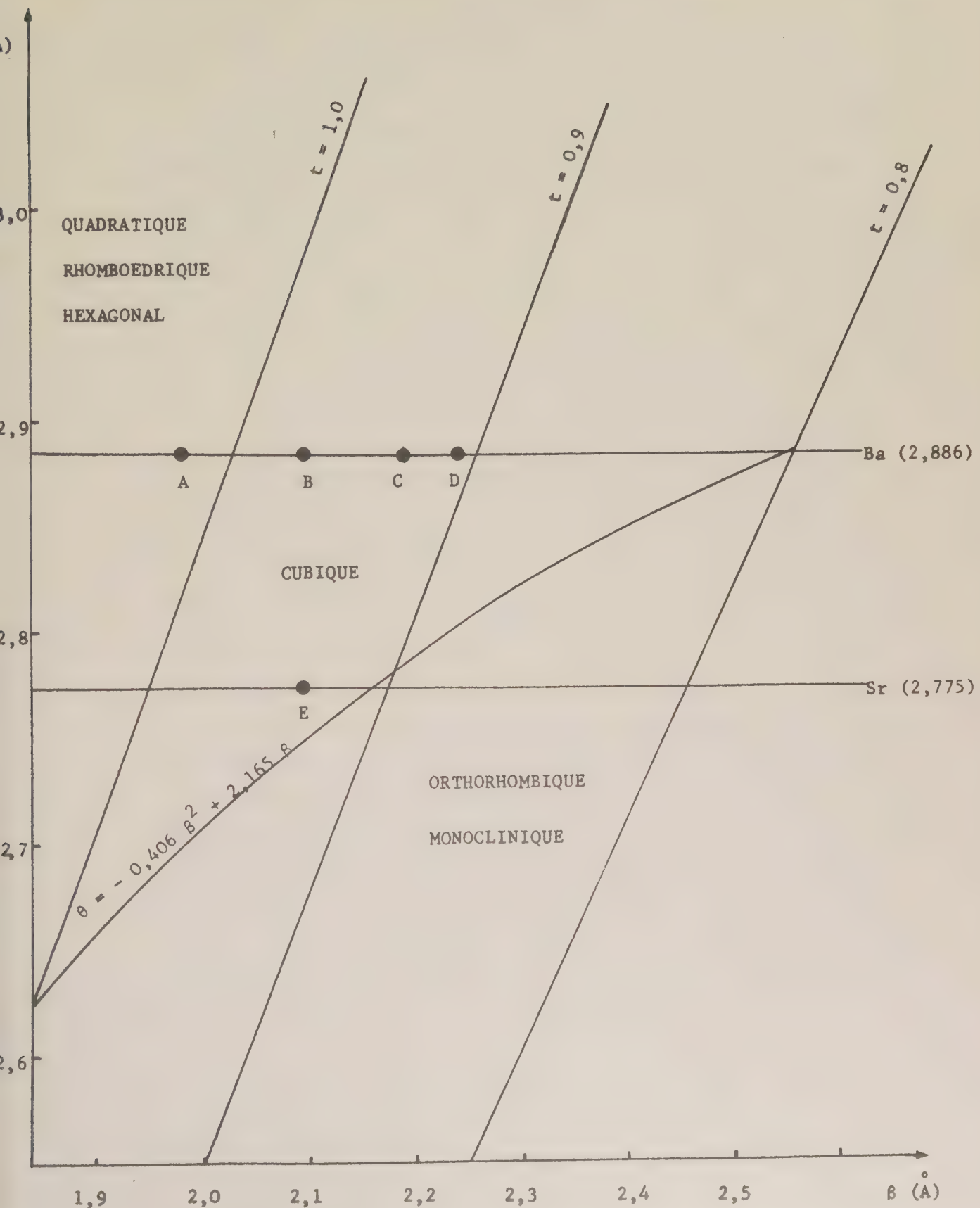
Trois domaines sont ainsi délimités :

- un domaine où les composés ont une structure quadratique, rhomboédrique ou hexagonale
- un domaine où les composés ont une structure cubique
- un domaine où les composés ont une structure orthorhombique ou monoclinique.

Notons qu'aucune valeur connue de θ ne permet d'avoir β supérieure à 2,74 Å, de même β ne peut être inférieur à 1,85 Å, car alors β_c est supérieur à β, ce qui n'a pas de sens. En effet, la relation $\beta_c = - 0,168\ \beta^2 + 1,311\ \beta$ peut se mettre sous la forme $1 - \frac{\beta_c}{\beta} = 0,168\ \beta - 0,311$ dans laquelle $1 - \frac{\beta_c}{\beta}$ représente le taux de compressibilité limite d'un cation en coordinence 6, avec un octaèdre régulier. Ce taux de compressibilité doit être supérieur à 0 pour avoir un sens physique ; ceci entraîne $\beta \geqslant 0,311/0,168 = 1,85$ Å. Notons d'ailleurs que cette valeur correspond à un octaèdre d'oxygène où deux anions voisins sont à une distance de 2,64 Å, valeur double de celle généralement admise pour le rayon de l'anion O^{2-} = 1,32 Å. Pour θ, la plus petite valeur connue est 2,54 Å et correspond à Mn^{2+} (cas de $MnVO_3$ type pérovskite), la plus grande est 3,10 Å et correspond à Fr^{+}.

Figure V.1. Diagramme d'existence de la structure pérovskite

A = $Ba_3Fe_2WO_9$ - B = $Ba_3Fe_2UO_9$ - C = $Ba_3Sc_2UO_9$ - D = $Ba_3In_2UO_9$ - E = $Sr_3Fe_2UO_9$



Sur ce diagramme, une solution solide de substitution sur le site de coordinence 12 est caractérisée par un segment de droite vertical, tandis qu'une solution solide de substitution sur le site de coordinence 6 est caractérisée par un segment de droite horizontal. Ces segments de droite correspondent à la valeur de l'invariant du site non substitué. Ainsi, la solution solide de substitution $Ba_{3-x}Sr_xFe_2UO_9$ sera caractérisée par le segment vertical d'abscisse 2,093 Å, tandis que les solutions solides de substitution $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$ et $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xUO_9$ seront caractérisées par les segments horizontaux d'ordonnée 2,886 Å. Les extrémités de ces segments correspondent aux différents composés que nous avons déjà rencontré au cours de notre étude, à savoir $Ba_3Fe_2UO_9$, $Sr_3Fe_2UO_9$, $Ba_3In_2UO_9$ et $Ba_3Sc_2UO_9$.

Si nous portons maintenant sur ce diagramme le point correspondant au composé $Ba_3Fe_2WO_9$, nous voyons que ce point se situe dans le premier domaine envisagé, puisqu'alors $\beta = \frac{2 \cdot 2,02 + 1,90}{3} = 1,980$ Å, le facteur de tolérance de Goldschmidt $t = \frac{\theta}{\beta\sqrt{2}}$ prend la valeur $t = 1,03$. Ce composé n'aura donc pas la structure cubique puisque t est supérieur à 1.

Des études effectuées au laboratoire par Sévêque notamment ont montré que ce composé avait une structure hexagonale avec comme groupe d'espace $P6_3/mmc$ (65). Nous avons vu, au chapitre I, que dans cette structure les octaèdres d'oxygène, au lieu de s'enchaîner par les sommets, s'enchaînent, soit par les sommets, soit par les faces (Fig. I.3.b). Il faut donc s'attendre à trouver une discontinuité dans l'étude de la solution solide $Ba_3Fe_2U_{1-x}W_xO_9$, le groupe $P6_3/mmc$ n'étant pas un sous-groupe de Fm3m.

V.2. LES COMPOSES PREPARES A L'AIR

La synthèse à l'air des différents termes de la solution solide $Ba_3Fe_2U_{1-x}W_xO_9$ n'est pas sans analogie avec celle des termes de la solution solide $Sr_3Fe_2U_{1-x}W_xO_9$, mais s'il est possible, lorsque l'alcalino-terreux est le strontium d'obtenir une solution solide continue, ce n'est plus le cas ici (66).

En effet, de x = 0 à x = 0,5, les phases obtenues sont cubiques ; ensuite apparaît un système biphasé constitué des deux phases limites $Ba_3Fe_2U_{0,5}W_{0,5}O_9$ et $Ba_3Fe_2WO_9$. Dans la partie correspondant au système cubique ($0 < x < 0,5$), les raies d'ordre (raies impaires) s'affaiblissent très vite puisque, pour x = 0,3, elles ont pratiquement disparu. Cependant, comme dans le cas de la solution solide au strontium, l'indexation en maille double doit être maintenue.

Il n'est pas étonnant que pour x compris entre 0 et 0,5, les phases obtenues soient cubiques, car le facteur de tolérance de Goldschmidt varie de 0,98 pour $Ba_3Fe_2UO_9$ à 1 pour $Ba_3Fe_2U_{0,5}W_{0,5}O_9$. De x = 0,5 à x = 1, le facteur t passe de 1 à 1,03, il ne s'agit plus alors de phases uniques cubiques mais de systèmes biphasés. De plus, pour ces composés, s'ajoute une difficulté : l'obtention à l'air d'une phase pure pour $Ba_3Fe_2WO_9$. Toutes les réactions de synthèse à l'air de cette phase conduisent à la formation parallèle de $BaWO_4$, impossible à éliminer ensuite. Sévêque a proposé le mécanisme de formation suivant en deux étapes :

$$Ba_3WO_6 + Fe_2O_3 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow BaWO_4 + 2\,BaFeO_3$$

puis $$BaWO_4 + 2\,BaFeO_3 \rightleftarrows Ba_3Fe_2WO_9 + \frac{1}{2}\,O_2$$

En effet, lorsque le mélange $Ba_3WO_6 + Fe_2O_3$ est porté à 1250°C, sous vide secondaire pendant 48 heures pour éviter une oxydation éventuelle, la phase obtenue est pure ; il n'y a plus de traces de $BaWO_4$.

Cette phase est indexée sur la base d'une maille hexagonale type $BaTiO_3$ (67). Elle a pour paramètres :

$$a = (5,770 \pm 0,002)\ \text{Å} \text{ et } c = (14,140 \pm 0,015)\ \text{Å}$$

son groupe d'espace est $P6_3/mmc$. Il ne s'agit donc pas, dans notre définition, d'un composé à structure pérovskite.

Dans le but d'obtenir des phases exemptes de $BaWO_4$, nous avons alors envisagé de préparer les différents termes de la solution solide, non pas sous vide, mais sous atmosphère inerte d'hélium. De plus, nous pensions ainsi mettre en évidence le rôle de l'oxygène lors des préparations à l'air, puisque le mécanisme proposé ci-dessus pouvait faire croire à l'existence de phases pérovskites légèrement sur-stoechiométriques en oxygène. Cette opinion était renforcée par le fait que, dans le cas du composé $Sr_3Fe_2WO_9$ préparé à l'air, la phase obtenue montre une légère déformation quadratique et des traces de $SrWO_4$, alors que, préparée dans les mêmes conditions que $Ba_3Fe_2WO_9$, la phase obtenue est pure et de structure cubique. (Cette phase d'ailleurs est très stable et n'évolue pas sous des recuits à l'air).

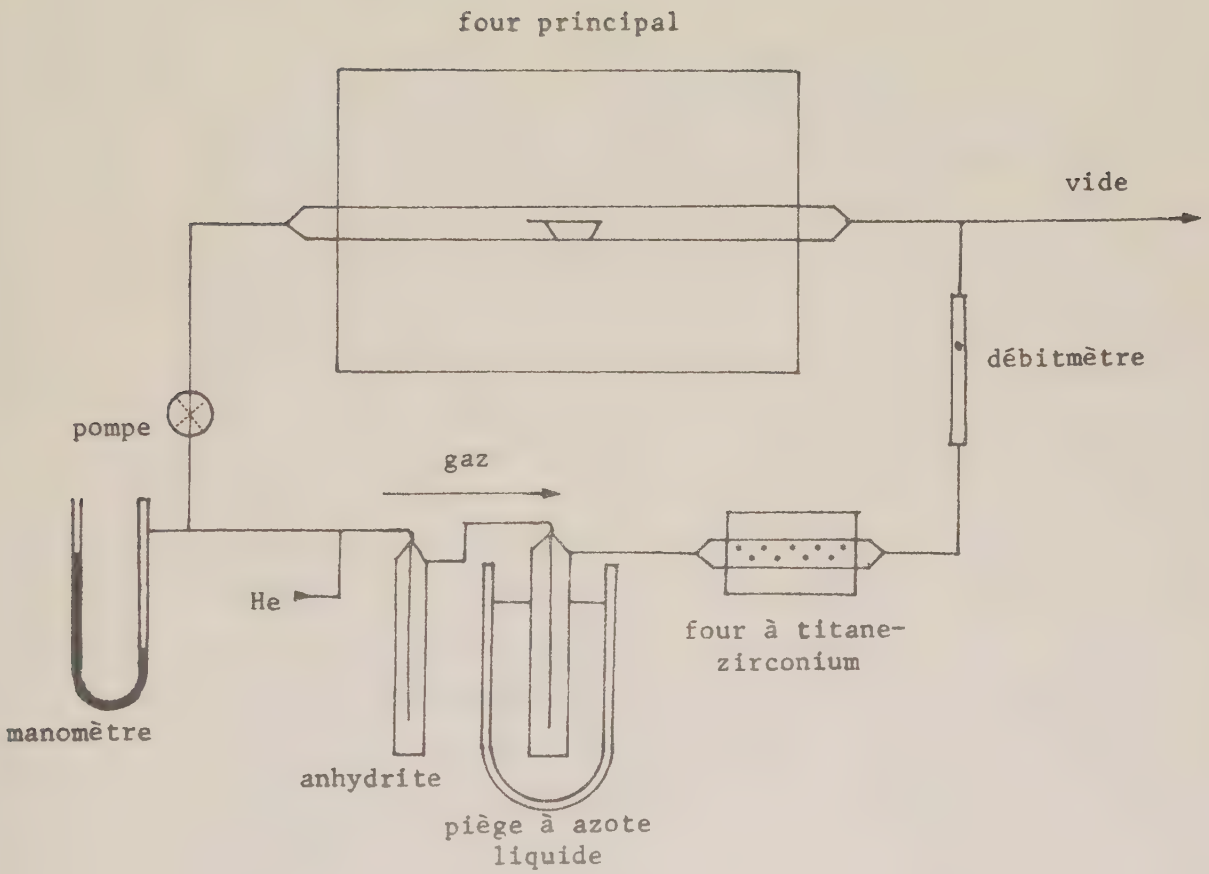
Dans le paragraphe suivant, nous exposons les résultats que nous avons obtenus par cette méthode.

V.3. LES COMPOSES PREPARES SOUS ATMOSPHERE INERTE

V.3.1. Appareillage

Le schéma de principe du four à circulation d'hélium utilisé pour la synthèse des composés est représenté figure V.2. Cet ensemble a été construit au laboratoire par Chauvel (68). Il est constitué d'un tube réacteur en alumine très pure frittée à haute température et étanche au vide secondaire à 1400°C. Ce tube est situé dans un four à baguettes de carborundum permettant d'atteindre 1400°C. Toute la tubulure extérieure assemblée par rodages est en verre. Elle constitue le circuit de purification et de recyclage. En suivant le circuit parcouru par

Figure V.2. Schéma de principe du four à circulation d'hélium.



les gaz à la sortie du four, nous rencontrons successivement une pompe qui permet de faire varier la vitesse de circulation des gaz, un manomètre donnant la pression à l'intérieur de l'enceinte, puis l'arrivée de gaz. Ensuite se trouvent les organes de purification : l'anhydrite, le piège à azote liquide et les copeaux d'alliage titane-zirconium portés à 900°C à l'aide d'un four auxiliaire. Après les organes de purification est installé un débitmètre, enfin, un robinet à trois voies permet de faire le vide dans l'enceinte.

Le four principal est régulé à $\pm$ 5° Le thermocouple servant à la mesure de température est placé au voisinage immédiat du réacteur dans la zone homogène du four, zone préalablement déterminée.

La réalisation d'un recuit s'effectue de la manière suivante : les produits à recuire placés dans des nacelles en alumine sont introduits dans le réacteur. Puis, le circuit étant fermé, un vide primaire est réalisé dans toute l'enceinte. Ensuite a lieu une première introduction d'hélium jusqu'à rétablissement de la pression à un niveau légèrement supérieur à la pression atmosphérique ; le vide primaire est alors à nouveau réalisé et ainsi de suite. Quatre purges successives sont faites puis l'hélium étant en légère surpression, le four secondaire est mis en route pour porter les copeaux d'alliage titane-zirconium à la température fixée. Lorsque cette température est atteinte, le piège à azote liquide est rempli, la pompe de circulation du gaz est mise en marche, enfin le four principal est à son tour mis en service.

A la fin du recuit, le four principal est arrêté manuellement ou bien à l'aide d'un coupe-à-temps préréglé, le four secondaire étant coupé automatiquement au bout d'un temps suffisamment long pour que la température dans le réacteur soit très proche de la température ambiante.

V.3.2. Préparations

Les termes de la solution solide ont été synthétisés de la façon suivante : dans une première étape, nous avons réalisé la synthèse de Ba_3UO_6 et de Ba_3WO_6 suivant les réactions :

$$3\ BaCO_3 + \frac{1}{3}\ U_3O_8 + \frac{1}{6}\ O_2 \rightarrow Ba_3UO_6 + 3\ CO_2$$

$$3\ BaCO_3 + WO_3 \rightarrow Ba_3WO_6 + 3\ CO_2$$

Pour cela, nous avons utilisé comme oxyde de tungstène un produit du commerce de pureté supérieure à 99,5 %. Les recuits ont lieu pendant des temps très courts (20 minutes) à haute température (1350°C) ; la perte de poids est contrôlée.

La seconde étape est effectuée dans le four à circulation d'hélium suivant le schéma réactionnel :

$$(1-x)\ Ba_3UO_6 + x\ Ba_3WO_6 + Fe_2O_3 \rightarrow Ba_3Fe_2U_{1-x}W_xO_9$$

Ce processus en deux étapes est nécessaire, d'une part pour obtenir la stoechiométrie en oxygène pour Ba_3UO_6, d'autre part pour éviter de polluer l'atmosphère du réacteur par du gaz carbonique ou de la vapeur d'eau qui atténueraient l'efficacité des pièges.

Les produits sont placés ici dans des nacelles d'alumine très pure, car les essais effectués dans des nacelles de platine ont montré que les produits réagissaient sur les nacelles. La durée des recuits est de 48 heures ; ils sont effectués à 1300°C. Un ou deux recuits suffisent pour obtenir des phases bien cristallisées et pures. Ces phases sont contrôlées par cliché de rayons X.

La perte de poids a également été contrôlée : alors que nous nous attendions à observer une perte de poids nulle, celle-ci, en réalité, a été très élevée, mais il ne nous a pas été possible de faire, d'une façon suffisamment précise, la part entre la perte de poids due au produit et

celle due à la nacelle. En tout état de cause, cette perte de poids anormalement élevée, l'aspect des produits : noirs à gris et très frittés, ainsi qu'une détermination rapide du paramètre sur les clichés de rayons X nous ont conduit à admettre qu'il y avait eu réduction lors des recuits. De plus, les produits qui auraient dû faire apparaître sur les clichés de rayons X un système biphasé cubique-hexagonal ou, pour x = 1, un système hexagonal, montraient une phase cubique unique, isomorphe de $Ba_3Fe_2UO_9$ qui confirmait cette réduction. En effet, si le cation en site de coordinence octaédrique est réduit, l'invariant ß augmente, par suite t diminue et redevient inférieur ou égal à 1.

Il est intéressant de noter qu'un recuit sous atmosphère inerte entraîne la réduction d'un composé. Cependant, ceci peut s'expliquer de la façon suivante : à 1300°C, il y a, au-dessus des produits, en équilibre avec eux, une pression partielle d'oxygène ; si, par un moyen quelconque, nous abaissons cette pression, l'équilibre sera rétabli par départ d'oxygène du produit. Or, lorsque nous opérons sous balayage d'hélium, l'oxygène en équilibre au-dessus du produit est balayé à son tour et piégé sur les copeaux de l'alliage titane-zirconium. C'est ainsi que s'opère la réduction des composés, d'autant que cela leur donne une structure thermodynamiquement plus stable.

Afin de mieux mettre en évidence cette réduction, nous avons alors procédé à une réoxydation des produits obtenus sous circulation d'hélium. Dans la suite de ce chapitre, pour plus de commodité, nous appelerons les composés préparés sous circulation d'hélium les "composés réduits" et ceux obtenus par réoxydation les "composés réoxydés".

V.4. LES COMPOSES REOXYDES

Pour déterminer la quantité d'oxygène perdue par les composés réduits et pour essayer de mettre en évidence le mécanisme de réduction, nous avons réoxydé les produits. Les conditions de réoxydation ont été déterminées à l'aide de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse thermogravimétrique.

V.4.1. Appareillage

Nous avons utilisé pour ces déterminations un analyseur thermique différentiel BDL de type semi-micro (69). Les porte-échantillons en platine sont placés dans des micro-creusets en platine soudés sur des fils de platinel (+) et (-) formant thermocouple, ce qui entraîne une grande sensibilité. Trois porte-échantillons sont fixés dans la tête de mesure, le premier contient un échantillon invariant, le second l'échantillon à étudier, le troisième vide sert à la mesure des températures. Les indications T et ΔT sont reçues sur un enregistreur.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'aide d'une micro-balance SETARAM MTB 10-8. Il s'agit d'une balance à fléau articulé sur un ruban de torsion et fonctionnant à déviation nulle. Un volet optique solidaire du fléau occulte partiellement le faisceau lumineux d'une micro-lampe qui éclaire deux photocellules fixes dont le signal est reçu par un amplificateur. Le courant nécessaire pour maintenir l'équilibre, proportionnel à la variation de poids, ainsi que l'indication de température, sont reçus sur un enregistreur. Pour annuler les forces perturbatrices qui empêchent l'enregistrement de variations de masse extrêmement faibles pour des échantillons en petite quantité, le montage utilisé est symétrique : dans une enceinte est placé un échantillon invariant servant de référence, dans une enceinte symétrique est placé l'échantillon étudié. Ces enceintes sont situées dans un four symétrique qui permet

d'obtenir des températures très voisines pour les deux échantillons. Cet ensemble peut fonctionner sous vide secondaire ou sous atmosphère contrôlée.

V.4.2. Conditions de réoxydation

L'étude par analyse thermique différentielle a mis en évidence pour tous les composés étudiés deux pics exothermiques situés à environ 400° d'écart pour les termes extrêmes de la solution solide et beaucoup plus proches l'un de l'autre (250°) pour les termes situés au milieu de la solution solide. La présence de deux pics nous a amené à penser que la réoxydation s'opérait en deux étapes. Il était intéressant alors d'essayer de les mettre en évidence. Pour cela, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique. Cette analyse a montré deux sauts dans l'enregistrement de la variation de poids avec la température. Ces deux sauts ont confirmé l'existence d'une oxydation s'effectuant en deux étapes. Le fait qu'entre ces sauts, il y ait un palier assez important nous a donné l'espoir d'isoler une phase intermédiaire correspondant à la première étape de l'oxydation. Si nous ne donnons pas, pour l'instant, les conditions précises de ces expériences, c'est qu'elles ont été effectuées uniquement de façon qualitative, la détermination du gain de poids de l'échantillon n'étant pas très précise par cette méthode en raison d'une dérive assez importante de l'enregistrement de la variation de poids et de la faible quantité de produit utilisable. L'utilisation de ces deux techniques avait simplement pour but la détermination des deux températures de réoxydation correspondant aux deux étapes ainsi mises en évidence.

Pour déterminer d'une façon précise les gains de poids correspondant à chaque étape, nous avons procédé de la façon suivante. Dans une nacelle d'alumine, préalablement portée à 1350°C jusqu'à poids constant, nous avons mis environ 300 mg de produit. Cette nacelle placée dans un four

régulé à la température fixée pour la première étape, nous avons effectué sur l'échantillon un recuit d'une heure ; nous avons contrôlé le gain de poids (des essais effectués auparavant ont montré qu'un recuit d'une heure suffisait pour que le gain de poids soit obtenu, ensuite il n'y avait plus de variation de poids). Sur un autre échantillon, d'environ 300 mg de produit également, nous avons effectué un recuit d'une durée identique, mais à la température correspondant à la seconde étape. Le gain de poids nous donne cette fois la quantité totale d'oxygène (première et seconde étapes) prise par le composé, alors que le gain de poids précédent nous donnait la quantité d'oxygène prise lors de la première oxydation.

V.4.3. Résultats et formules

Après chaque recuit, un cliché de rayons X a été pris montrant à chaque fois une phase pure cristallisant dans le système cubique. Nous avons donc pu isoler pour chaque terme de la solution solide "réduite" deux phases réoxydées. A chaque valeur de x de la solution solide correspond ainsi trois phases : une phase réduite et deux phases réoxydées. Dans le tableau V.1., nous avons fait figurer, pour chaque terme étudié, la température du recuit ainsi que le gain de poids correspondant exprimé en quantité d'atomes d'oxygène. La quantité d'oxygène prise lors de la seconde étape s'obtient par différence entre les deux valeurs indiquées pour les deux recuits effectués sur un même composé réduit.

Dans ce tableau ne figure pas la valeur $x = 0$. Pour ce terme de la solution solide, nous n'avons pu obtenir de phase pure réduite. Nous avons obtenu un système biphasé correspondant très certainement à deux phases cubiques inégalement réduites. Il est intéressant de noter que de telles phases peuvent coexister sans entrer en solution solide.

Tableau V.1.

x	Oxydation partielle		Oxydation totale	
	Température de recuit (°c)	Quantité d'oxygène	Température de recuit (°C)	Quantité d'oxygène
0,3	480	0,35	860	0,74
0,5	460	0,25	675	0,77
0,9	460	0,38	840	0,88
1	460	0,38	950	0,69

A l'aide du tableau ci-dessus, nous pouvons maintenant établir les formules de ces différents composés déficitaires en oxygène. Nous obtenons ainsi pour les composés réduits les formules suivantes :

Pour $x = 0,3$ $Ba_3 Fe_2 U_{0,7} W_{0,3} O_{8,26}$

$x = 0,5$ $Ba_3 Fe_2 U_{0,5} W_{0,5} O_{8,23}$

$x = 0,9$ $Ba_3 Fe_2 U_{0,1} W_{0,9} O_{8,12}$

$x = 1$ $Ba_3 Fe_2 W O_{8,31}$

A cet instant, il est permis de se demander quels sont les degrés d'oxydation des cations en présence dans ces composés. Pour le baryum et le tungstène, il ne peut y avoir de doute, ils sont respectivement +2 et +6. En revanche, pour le fer et l'uranium, plusieurs possibilités s'offrent à nous entre les degrés +6 et +5 pour l'uranium, +3 et +2 pour le fer, selon que se trouvent en présence les couples U^{+6}/Fe^{+2} ou U^{+5}/Fe^{+3}. L'étude des composés Ba_2FeUO_6 et $UFeO_4$ a apporté la réponse à cette question (13, 42, 70) : il s'agit du couple U^{+5}/Fe^{+3}. La réduction porte d'abord sur l'uranium, puis sur le fer. Nous pouvons alors écrire les formules :

Pour x = 0,3 $Ba_3^{+2} Fe_{0,78}^{+2} Fe_{1,22}^{+3} U_{0,70}^{+5} W_{0,30}^{+6} O_{8,26}^{2-}$

x = 0,5 $Ba_3^{+2} Fe_{1,04}^{+2} Fe_{0,96}^{+3} U_{0,50}^{+5} W_{0,50}^{+6} O_{8,23}^{2-}$

x = 0,9 $Ba_3^{+2} Fe_{1,66}^{+2} Fe_{0,34}^{+3} U_{0,10}^{+5} W_{0,90}^{+6} O_{8,12}^{2-}$

x = 1 $Ba_3^{+2} Fe_{1,38}^{+2} Fe_{0,62}^{+3} W^{+6} O_{8,31}^{2-}$

En ce qui concerne les composés réoxydés après l'oxydation partielle, nous obtenons les formules :

Pour x = 0,3 $Ba_3^{+2} Fe_{0,08}^{+2} Fe_{1,92}^{+3} U_{0,70}^{+5} W_{0,30}^{+6} O_{8,61}^{2-}$

x = 0,5 $Ba_3^{+2} Fe_{0,54}^{+2} Fe_{1,46}^{+3} U_{0,50}^{+5} W_{0,50}^{+6} O_{8,48}^{2-}$

x = 0,9 $Ba_3^{+2} Fe_{0,90}^{+2} Fe_{1,10}^{+3} U_{0,10}^{+5} W_{0,90}^{+6} O_{8,50}^{2-}$

x = 1 $Ba_3^{+2} Fe_{0,62}^{+2} Fe_{1,38}^{+3} W^{+6} O_{8,69}^{2-}$

Au cours de la seconde étape de l'oxydation, le fer +2 restant est oxydé en fer +3, tandis que U^{+5} redonne U^{+6}. Nous retrouvons alors les formules avec le degré d'oxydation maximal pour les cations.

V.5. MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES

V.5.1. Mesure de paramètres

La mesure des paramètres a été effectuée sur les différents composés étudiés, elle permet de dresser le tableau V.2. dans lequel sont reportées les valeurs des paramètres des composés réduits, partiellement réoxydés et totalement réoxydés.

Ce tableau mérite quelques commentaires. Tout d'abord, la valeur élevée du paramètre de maille pour les composés réduits apporte une confirmation de la réduction. Ensuite, les valeurs anormalement élevées du paramètre de maille pour les composés partiellement et totalement réoxydés

nous ont conduit à admettre la formation de lacunes au cours de la réoxydation.

Tableau V.2.

x	Paramètre de maille (Å)		
	composé réduit	composé partiellement réoxydé	composé totalement réoxydé
0,3	8,300	8,273	8,261
0,5	8,274	8,259	8,252
0,9	8,167	8,162	8,157
1	8,136	8,131	(8,123)

En effet, pour bien se rendre compte du fait que ces valeurs sont très élevées, il suffit de les comparer aux valeurs des paramètres calculés par la méthode des invariants, c'est ainsi que pour le terme x = 0,3 la valeur calculée est de 8,194 Å, tandis que pour le terme x = 1, en supposant qu'il s'agisse d'une phase cubique, la valeur calculée est de 8,063 Å (ceci pour la réoxydation totale).

La détermination de la quantité de lacunes a été effectuée au moyen des mesures d'intensité des raies de diffraction X.

V.5.2. Mesure des intensités de raies de diffraction X

A partir des mesures des intensités observées, nous avons utilisé le programme de calcul d'intensités pour obtenir les différents paramètres de position des atomes, la répartition des cations entre les deux sites octaédriques et la quantité de lacunes présentes dans la structure. A cette fin, nous avons adapté le programme de calcul à notre problème, en introduisant des cycles de variation supplémentaires.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenu est reporté dans les tableaux V.3., V.4. et V.5. A titre d'exemple, sont donnés quelques tableaux montrant les intensités calculées et observées pour certains composés (Tableaux V.6.a, b, c).

Tableau V.3. Composés réduits

Répartition sur les sites		Position des ions en 4b	Position du baryum	Position de l'oxygène		R %
4a	4b			x	y = z	
$U^{+5}_{0,7}W^{+6}_{0,3}Fe^{+3}_{0,5}$	$Fe^{+2}_{0,78}Fe^{+3}_{0,72}$	0,475	0,250	0,255	0,000	7,2
$U^{+5}_{0,5}W^{+6}_{0,5}Fe^{+3}_{0,5}$	$Fe^{+2}_{1,04}Fe^{+3}_{0,46}$	0,465	0,250	0,245	0,000	8,2
$U^{+5}_{0,1}W^{+6}_{0,9}Fe^{+2}_{0,16}Fe^{+3}_{0,34}$	$Fe^{+2}_{1,5}$	0,480	0,250	0,240	0,000	8,4
$W^{+6}Fe^{+3}_{0,5}$	$Fe^{+2}_{1,38}Fe^{+3}_{0,12}$	0,480	0,250	0,245	0,000	8,8

Pour pouvoir interpréter les résultats expérimentaux, nous avons dû avoir recours au groupe d'espace $P2_13$ qui dérive du groupe d'espace Pa3 par suppression du centre de symétrie. Nous avons vu, au chapitre I, que ce groupe d'espace permet des degrés de liberté supplémentaires ; ainsi, les cations en site octaédrique n'ont plus de position imposée, mais peuvent se déplacer suivant la direction $\langle 111 \rangle$. C'est le déplacement des cations en site 4b qui conduit à un bon accord entre les intensités observées et les intensités calculées. Ce déplacement est compréhensible puisque la structure présente des lacunes dans le réseau des anions oxygène, par exemple, une séquence - B - O - B' - est remplacée ici par la séquence - B - □ - B' - qui permet alors la mobilité des cations B ou B', le cation mobile étant, logiquement, le plus léger. Nous conservons, pour les sites octaédriques, la dénomination 4a et 4b par souci de clarté. Cette dénomination est, en effet, incorrecte, pour le groupe d'espace $P2_13$ où il s'agit, en fait, de la même famille de Wyckoff, la famille 4a, mais avec une valeur de la coordonnée x différente.

L'examen de la répartition des cations sur les sites octaédriques montre que tous les composés réduits présentent un ordre total. Ceci n'est pas très surprenant, car ces phases contiennent du fer divalent ; or, nous savons que des cations avec une différence de charge élevée (ici 4 entre Fe^{+2} et W^{+6}) sont, dans la plupart des cas, répartis sur des sites différents. Il est évident que les mesures cristallographiques ne peuvent nous permettre d'atteindre la répartition entre les ions Fe^{+2} et Fe^{+3}. La remarque précédente, ainsi que les critères de taille relative des sites, nous ont cependant permis de proposer ces répartitions.

Nous pouvons, en effet, remarquer que le déplacement des anions oxygène suit assez bien l'évolution de la répartition dans ces composés. A l'opposé de ce que nous avons fait dans le chapitre précédent, nous ne suivrons pas l'évolution des paramètres de position de l'oxygène en fonction de la substitution. Cela n'aurait pas grand sens ici, les différents composés étudiés n'étant pas dans un état de réduction semblable. Cependant, quelques remarques générales peuvent être faites.

Tout d'abord, le déplacement des cations répartis sur le site 4b est assez grand. Le sens de ce déplacement assure à la maille cristalline une meilleure stabilité, qui correspond, d'ailleurs, à une déformation du site de coordinence 12 assez semblable à celle observée précédemment, bien qu'ici l'alcalino-terreux reste bloqué sur son site en position idéale, puisque le baryum a pour paramètre de position x = 0,250 pour tous les termes. En ce qui concerne les paramètres de position de l'oxygène, nous avons conservé la même hypothèse de travail que précédemment, c'est-à-dire que si l'alcalino-terreux se déplace, les anions oxygène se déplacent dans la même direction, mais en sens opposé ; si l'alcalino-terreux est fixe, les anions oxygène se déplacent en suivant les arêtes du cube.

Pour chaque composé, nous notons un déplacement assez identique des ions sur le site 4b par rapport à la position idéale x = 0,500. Le déplacement des anions oxygène semble correspondre à la taille respective des sites octaédriques. Si pour le terme riche en uranium, le site 4a a une dimension supérieure au site 4b, ce n'est plus vrai pour le terme x = 1, où il n'y a plus d'uranium, puisqu'alors le site 4b est plus grand que le site 4a. Nous ne pouvons utiliser la méthode des invariants. En effet, il ne faut pas oublier que l'état de coordination de certains cations est difficile à définir ici, puisqu'il manque des anions oxygène dans la maille ; l'application de la méthode s'avère délicate dans ces conditions.

leau V.4. Composés partiellement réoxydés (oxydation de basse température)

Répartition sur les sites		Position des ions en 4b	Position du baryum	Position de l'oxygène		R Z
4a	4b			x	y = z	
$U^{+5}_{0,57}W^{+6}_{0,24}Fe^{+3}_{0,69}$	$Fe^{+2}_{0,06}Fe^{+3}_{0,87}\square_{0,57}$	0,490	0,250	0,260	0,000	3,3
$U^{+5}_{0,43}W^{+6}_{0,43}Fe^{+3}_{0,64}$	$Fe^{+2}_{0,46}Fe^{+3}_{0,61}\square_{0,43}$	0,470	0,250	0,250	0,000	4,5
$U^{+5}_{0,10}W^{+6}_{0,87}Fe^{+3}_{0,53}$	$Fe^{+2}_{0,87}Fe^{+3}_{0,53}\square_{0,10}$	0,480	0,268	0,245	-0,005	8,4
$W^{+6}Fe^{+3}_{0,5}$	$Fe^{+2}_{0,62}Fe^{+3}_{0,88}$	0,480	0,268	0,240	-0,010	6,6

Nous allons maintenant considérer les résultats obtenus pour les composés partiellement réoxydés et faire quelques commentaires sur le tableau V.4. En ce qui concerne la répartition des cations sur les sites octaédriques : ces composés sont, également, totalement ordonnés, comme les composés réduits. Pour la même raison, les lacunes créées lors de la réoxydation ne peuvent être situées que sur les sites 4b. Dans ces conditions, nous pouvons écrire les formules des composés de la façon suivante :

Pour x = 0,3

$$Ba^{2+}_{2,43}\square_{0,57}\{(U^{+5}_{0,57}W^{+6}_{0,24}Fe^{+3}_{0,69})(Fe^{+2}_{0,06}Fe^{+3}_{0,87}\square_{0,57})\}O^{2-}_{6,98}\square_{1,71}$$

Pour x = 0,5

$$Ba^{+2}_{2,57}\square_{0,43}\{(U^{+5}_{0,43}W^{+6}_{0,43}Fe^{+3}_{0,64})(Fe^{+2}_{0,46}Fe^{+3}_{0,61}\square_{0,43})\}O^{2-}_{7,27}\square_{1,29}$$

Pour x = 0,9

$$Ba^{+2}_{2,90}\square_{0,10}\{(U^{+5}_{0,10}W^{+6}_{0,87}Fe^{+3}_{0,53})(Fe^{+2}_{0,87}Fe^{+3}_{0,53}\square_{0,10})\}O^{2-}_{8,23}\square_{0,30}$$

Pour x = 1

$$Ba^{+2}_{3}\{(W^{+6}Fe^{+3}_{0,5})(Fe^{+2}_{0,62}Fe^{+3}_{0,88})\}O^{2-}_{8,69}$$

Il convient de noter que le nombre de lacunes indiqué ici est celui pour lequel les calculs ont donné le meilleur résultat. Pour chaque composé, cette quantité de lacunes correspond à la quantité d'uranium présente dans la molécule, nous verrons plus loin si une explication peut être proposée.

La quantité de lacunes a été introduite sur les différents sous-réseaux de façon à respecter la formule de base de la structure pérovskite, c'est-à-dire ABO_3. Pour cela, si une lacune est créée dans le sous-réseau A, il faut créer une lacune dans le sous-réseau B et trois lacunes dans le sous-réseau des oxygènes ; la structure est alors globalement conservée.

Pour écrire la formule chimique, à partir de la quantité de lacunes introduite et de la formule du composé, le processus suivant a été employé : soit une lacune, symbolisée par □, introduite dans un composé de formule ABO_3, il vient $A\square B\square O_3\square_3$. Comme il faut revenir à une formule type ABO_3, la formule correcte est alors
$A_{0,5}\square_{0,5}\ B_{0,5}\square_{0,5}\ O_{1,5}\square_{1,5}$.

Dans tous les composés, la formule est $A_3B_2B'O_9$, qui peut encore être écrite en distinguant les sites octaédriques 4a et 4b et en supposant un ordre total pour le composé :

$$A_3 \{(B' B_{0,5})(B_{1,5})\} O_9$$

soit 0,5 lacune à introduire, il vient alors

$$A_{3\ 0,5} \{(B'B_{0,5})(B_{1,5}\square_{0,5})\} O_9\square_{1,5}$$

(la lacune est créée sur le site octaédrique ne contenant pas B' ; car B' est le cation de charge maximum qui ne peut cohabiter avec la lacune, la différence de charge étant trop élevée. Il y a nécessairement établissement de l'ordre total).

Cette formule ne respecte pas l'égalité du nombre des sites 4a et 4b, ce qui est incorrect. Pour rétablir cette égalité, il convient de faire passer 0,25 B d'un site à l'autre. La formule devient :

$$A_{3\ 0,5} \{(B'B_{0,75})(B_{1,25}\square_{0,5})\} O_9\square_{1,5}$$

soit :

$$A_{2,57\ 0,43} \{(B'_{0,86}B_{0,64})(B_{1,07}\square_{0,43})\} O_{7,71}\square_{1,29}$$

Le groupe d'espace qui rend le mieux compte de la structure de ces composés est le groupe $P2_13$. Nous avons dû, là aussi, déplacer les cations répartis sur le site 4b pour obtenir un bon accord sur les raies d'indices hkl impairs. Pour les termes riches en uranium, le baryum reste en position idéale à x = 0,250, tandis que pour les deux autres, il y a un assez grand déplacement de l'alcalino-terreux. Ce déplacement s'effectue vers le site 4b, ce qui peut paraître surprenant, puisque les cations fixés

sur ce site se déplacent en sens inverse, sur le même axe. Cependant, il faut remarquer que le site 4b a une dimension supérieure à celle du site 4a. Lors de l'étude de la solution solide $Ba_{3-x}Sr_xFe_2UO_9$, nous avons déjà remarqué que l'alcalino-terreux se déplaçait vers le site octaédrique le plus grand, favorisant ainsi un accroissement de la taille de ce site, puisque les anions oxygène, rappelons-le, se déplacent en sens inverse, dans la même direction cristallographique. Les différentes valeurs observées pour les paramètres de position de l'oxygène sont en accord avec ce qui vient d'être mentionné. En effet, pour le composé x = 0,3, le site 4a est plus grand que le site 4b (paramètre de position x de l'oxygène supérieur à 0,250), tandis que pour le composé x = 1, c'est l'inverse (paramètre de position x de l'oxygène inférieur à 0,250), puisqu'alors il n'y a plus d'uranium, mais seulement du tungstène et du fer sur le site 4a.

Tableau V.5. Composés totalement réoxydés

x	Répartition sur les sites		Position du baryum	Position de l'oxygène		R %
	4a	4b		x	y = z	
0,3	$U^{+6}_{0,58}W^{+6}_{0,25}Fe^{+3}_{0,67}$	$Fe^{+3}_{1}\square_{0,5}$	0,268	0,250	0,000	3,7
0,5	$U^{+6}_{0,44}W^{+6}_{0,44}Fe^{+3}_{0,62}$	$Fe^{+3}_{1,15}\square_{0,35}$	0,268	0,245	-0,005	5,4
0,9	$U^{+6}_{0,08}W^{+6}_{0,75}Fe^{+3}_{0,67}$	$Fe^{+3}_{1}\square_{0,5}$	0,268	0,240	-0,010	6,6

Dans le tableau V.5. ne figurent pas de résultats concernant le composé x = 1. En effet, pour ce composé, il n'a pas été possible d'effectuer des mesures d'intensités

Tableau V.6.a

Intensités observées et calculées pour $Ba_3 Fe_2 U_{0,5} W_{0,5} O_9$

Composé réduit

Groupe d'espace $P2_13$

Paramètre x de position du baryum : 0,250

Paramètre x de position des cations en 4b : 0,465

Paramètres de position de l'oxygène : x = 0,245 ; y = z = 0,000

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	13,2	12,6
2 0 0	0,9	0,7
2 2 0	100,0	113,7
3 1 1	9,9	9,0
2 2 2	2,1	7,2
4 0 0	33,8	34,7
3 3 1	4,5	4,6
4 2 0	0,0	0,9
4 2 2	45,9	43,3
5 1 1 / 3 3 3	4,5	4,6
4 4 0	18,9	19,9
5 3 1	4,3	4,8
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,8
6 2 0	19,4	17,4
5 3 3	2,0	1,8
6 2 2	0,0	2,5
4 4 4	5,7	6,4
7 1 1 / 5 5 1	2,4	3,2
6 4 0	0,0	0,5
6 4 2	23,3	21,2
7 3 1 / 5 5 3	2,5	4,0
8 0 0	3,6	3,1
7 3 3	0,0	1,2
8 2 0 / 6 4 4	0,0	1,0
8 2 2 / 6 6 0	13,3	12,6
7 5 1 / 5 5 5	2,1	2,9
6 6 2	0,0	1,4
8 4 0	10,8	11,6
9 1 1 / 7 5 3	2,9	3,8
8 4 2	0,0	1,2
6 6 4	10,0	9,5
9 3 1	2,1	3,5
8 4 4	13,4	14,6
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	3,2	5,3
10 0 0 / 8 6 0	0,0	1,0

R = 8,2 %

Tableau V.6.b

Intensités observées et calculées pour $Ba_3 Fe_2 U_{0,5} W_{0,5} O_9$

Composé partiellement réoxydé

Groupe d'espace $P2_13$

Paramètre x de position du baryum : 0,250

Paramètre x de position des cations en 4b : 0,470

Paramètres de position de l'oxygène : x = 0,250 ; y = z = 0,000

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	16,0	16,0
2 0 0	0,0	0,5
2 2 0	100,0	104,0
3 1 1	11,2	11,1
2 2 2	2,7	6,2
4 0 0	31,4	32,2
3 3 1	5,2	5,5
4 2 0	0,0	0,5
4 2 2	41,4	39,8
5 1 1 / 3 3 3	3,9	4,5
4 4 0	18,8	18,3
5 3 1	4,2	4,6
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,0
6 2 0	17,3	16,0
5 3 3	1,3	1,7
6 2 2	0,0	1,8
4 4 4	5,7	5,8
7 1 1 / 5 5 1	2,3	2,8
6 4 0	0,0	0,3
6 4 2	20,3	19,0
7 3 1 / 5 5 3	2,5	3,6
8 0 0	3,2	2,8
7 3 3	0,0	1,1
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,6
8 2 2 / 6 6 0	12,2	11,2
7 5 1 / 5 5 5	1,8	2,5
6 6 2	0,0	1,0
8 4 0	9,2	10,2
9 1 1 / 7 5 3	2,7	3,4
8 4 2	0,0	0,6
6 6 4	8,7	8,0
9 3 1	1,7	2,7
8 4 4	11,0	12,4
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	3,0	4,2
10 0 0 / 8 6 0	0,0	0,6

Tableau V.6.c

Intensités observées et calculées pour $Ba_3 Fe_2 U_{0,5} W_{0,5} O_9$

Composé totalement réoxydé

Groupe d'espace Pa3

Paramètre x de position du baryum : 0,268

Paramètres de position de l'oxygène : x = 0,245 ; y = z = - 0,005

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	14,6	14,2
2 0 0	0,0	0,1
2 2 0	100,0	99,2
3 1 1	10,3	8,4
2 2 2	2,3	4,7
4 0 0	28,0	31,3
3 3 1	3,8	3,3
4 2 0	0,0	0,0
4 2 2	35,3	36,1
5 1 1 / 3 3 3	3,5	3,2
4 4 0	15,6	16,8
5 3 1	3,3	3,3
6 0 0 / 4 4 2	0,0	0,1
6 2 0	13,1	13,6
5 3 3	1,5	0,8
6 2 2	0,0	0,3
4 4 4	3,9	5,0
7 1 1 / 5 5 1	1,6	1,6
6 4 0	0,0	0,1
6 4 2	15,4	15,0
7 3 1 / 5 5 3	2,2	2,2
8 0 0	1,6	2,3
7 3 3	0,0	0,8
8 2 0 / 6 4 4	0,0	0,3
8 2 2 / 6 6 0	8,3	8,1
7 5 1 / 5 5 5	1,5	1,6
6 6 2	0,0	0,0
8 4 0	7,2	7,7
9 1 1 / 7 5 3	0,0	1,3
8 4 2	0,0	0,6
6 6 4	6,5	5,4
9 3 1	0,0	1,8
8 4 4	9,1	8,8
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	2,3	3,0
10 0 0 / 8 6 0	0,0	0,7
10 2 0 / 8 6 2	25,2	21,0

R = 5,4 %

de raies, la phase obtenue n'étant pas pure (à côté du système cubique, apparaît l'ébauche d'un système hexagonal).

La répartition des cations sur les sites octaédriques montre un ordre total pour tous ces composés, comme dans les cas précédents, et pour les mêmes raisons. Le nombre de lacunes sur le site 4b est sensiblement le même pour les deux premiers termes et beaucoup plus grand pour le dernier que dans le cas des composés partiellement réoxydés. Nous pouvons alors écrire la formule de ces composés de la façon suivante :

Pour x = 0,3

$$Ba^{+2}_{2,50}\square_{0,50}\{(U^{+6}_{0,58}W^{+6}_{0,25}Fe^{+3}_{0,67})(Fe^{+3}_{1}\ \square_{0,50})\}O^{2-}_{7,50}\square_{1,50}$$

Pour x = 0,5

$$Ba^{+2}_{2,65}\square_{0,35}\{(U^{+6}_{0,44}W^{+6}_{0,44}Fe^{+3}_{0,62})(Fe^{+3}_{1,15}\square_{0,35})\}O^{2-}_{7,95}\square_{1,05}$$

Pour x = 0,9

$$Ba^{+2}_{2,50}\square_{0,50}\{(U^{+6}_{0,08}W^{+6}_{0,75}Fe^{+3}_{0,67})(Fe^{+3}_{1,50}\square_{0,50})\}O^{2-}_{7,50}\square_{1,50}$$

Tous ces composés admettent comme groupe d'espace le groupe d'espace Pa3, les cations sur le site 4b étant en position idéale. La position du baryum est la même dans les trois cas ; c'est d'ailleurs celle également observée pour les composés partiellement oxydés avec déplacement du baryum.

Le déplacement des anions oxygène est parfaitement compatible avec la taille relative des sites 4a et 4b. En effet, le site 4a diminue de taille par rapport au site 4b lorsque l'uranium est remplacé par le tungstène. Pour le composé x = 0,3, les anions oxygène sont en position idéale, ceci entraîne l'égalité de taille des sites 4a et 4b. Dans ce cas, le déplacement du baryum peut paraître

étonnant, car il n'y a pas d'explication apparente pour cela. Cependant, il faut remarquer que les sites 4a et 4b, bien qu'étant de taille égale, ne sont pas équivalents. En effet, le site 4b contient les lacunes octaédriques, il sera donc plus facilement compressible que le site 4a. Or, le déplacement du baryum a toujours lieu, comme nous l'avons vu, vers le site de plus grande dimension, c'est-à-dire le plus compressible, ce qui favorise la stabilité de la maille.

La présence de lacunes en site de coordinence 12 n'est pas invraisemblable puisqu'il existe des pérovskites de formule $Ca_{0,5}\ \square_{0,5}\ Ta\ O_3$(71) et même $Y_{1/3}\ \square_{2/3}\ Ta\ O_3$(72) ; de même les lacunes octaédriques sont bien connues, ainsi $Fe_2O_{3\gamma}$ qui s'écrit $Fe_{8/3}\ \square_{1/3}\ O_4$(73).

V.6. MESURES MAGNETIQUES

Nous n'avons pu effectuer, sur ces composés, des mesures de susceptibilité paramagnétique. Le signal observé étant toujours trop fort. Les divers essais effectués ont mis en évidence un point de Curie proche de la valeur habituellement observée pour Fe_3O_4. Nous avons donc dû admettre la présence de traces de magnétite qui, bien que peu gênante pour l'étude cristallographique, ne nous a pas permis d'obtenir des courbes d'inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température. Ce fait n'est pas sans rappeler ce qui a été constaté pour $Sr_3Fe_2WO_9$ et $Ba_3Fe_2WO_9$ (19). Malheureusement, l'élimination de ces traces, par des recuits successifs de 24 heures à 1000°C, n'a pu être envisagée ici, de tels recuits entraînant également la destruction des phases.

En revanche, nous avons pu effectuer des mesures d'aimantation entre 4,2 K et la température ambiante. Ces mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles déjà indiquées. Les courbes de variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température sont

reportées sur les figures V.3., V.4. et V.5. Nous avons également représenté sur les figures V.6. à V.11., les courbes de variation de l'aimantation en fonction du champ à différentes températures pour les composés x = 0,3 et x = 0,5 ; en raison de leur allure particulièrement intéressante, nous y reviendrons. Dans le tableau V.7., nous donnons les valeurs de l'aimantation à saturation au zéro absolu, observées pour les composés x = 0,3 et x = 0,5 réduits, partiellement oxydés et totalement réoxydés. Ces valeurs sont rapportées à une mole "stoechiométrique", aussi, donnons-nous également les valeurs rapportées à une mole de composé non-stoechiométrique. Ces valeurs sont comparées à celles calculées dans le cas d'un modèle colinéaire avec parallélisme parfait des moments élémentaires. Nous ne donnons pas les valeurs pour les termes x = 0,9 et x = 1, car les valeurs obtenues expérimentalement sont certainement bien trop faibles, étant donné que les composés riches en tungstène sont très difficiles à saturer.

Tableau V. 7.

x	Type de composé	Aimantation à saturation au zéro absolu (μ_B) mesurée brute	mesurée corrigée	calculée
0,3	réduit	4,95	4,88	4,22
	partiellement réoxydé	4,75	3,82	1,14
	totalement réoxydé	2,57	2,14	1,65
0,5	réduit	4,12	4,06	3,96
	partiellement réoxydé	3,90	3,31	1,69
	totalement réoxydé	3,40	2,99	2,65

Figure V.3. Variation de l'aimantation à saturation de $Ba_3Fe_2U_{0,7}W_{0,3}O_9$ en fonction de la température.

a) réduit
b) partiellement réoxydé
c) totalement réoxydé

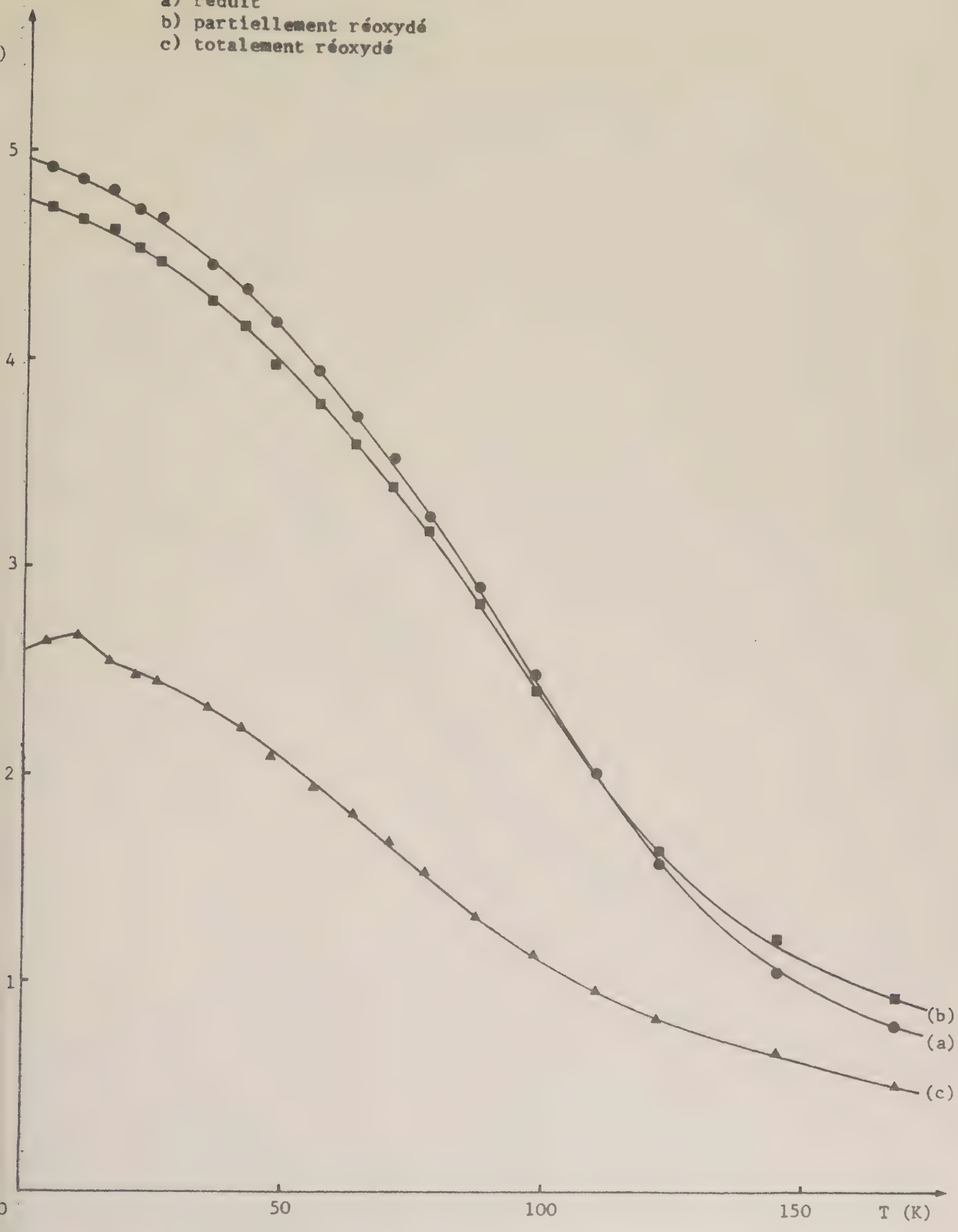


Figure V.4. Variation de l'aimantation à saturation de $Ba_3Fe_2U_{0,5}W_{0,5}O_9$ en fonction de la température.

a) réduit
b) partiellement réoxydé
c) totalement réoxydé

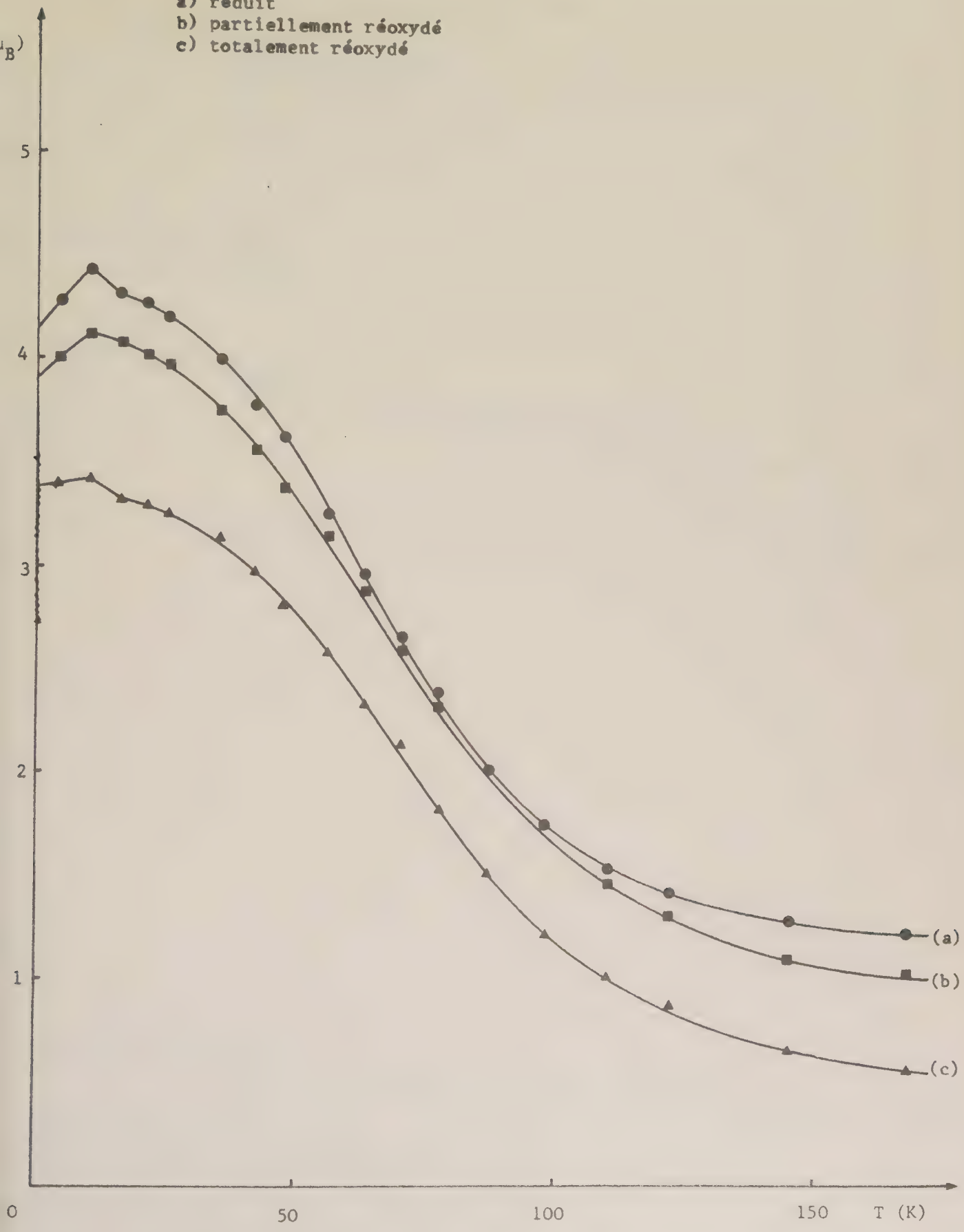
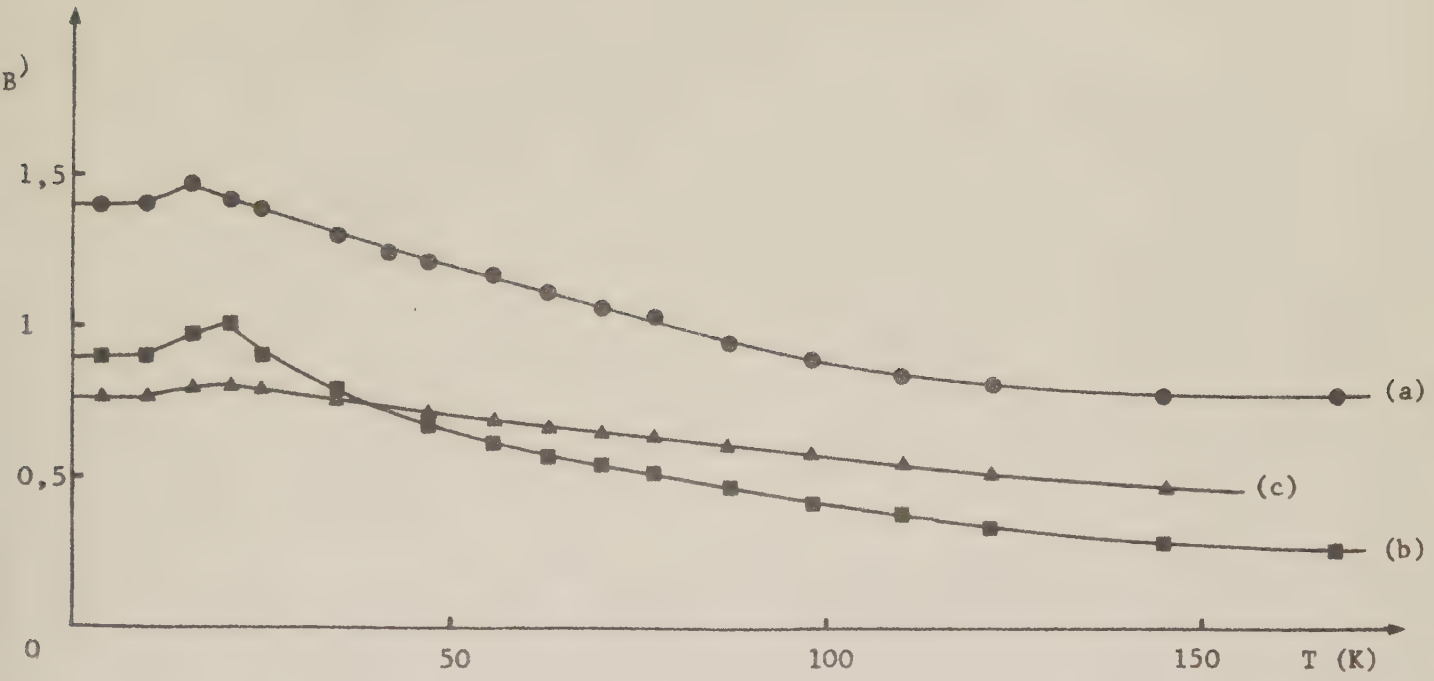
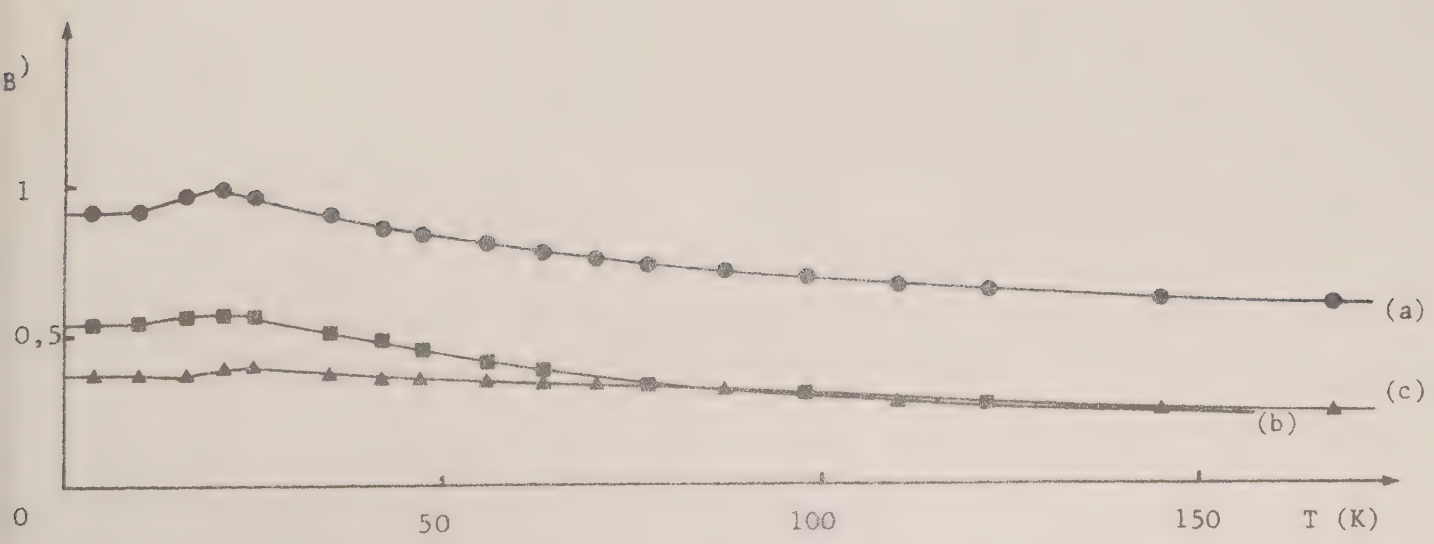


Figure V.5. Variation de l'aimantation à saturation de $Ba_3Fe_2U_{0,1}W_{0,9}O_9$ et de $Ba_3Fe_2WO_9$ en fonction de la température.

a) réduit
b) partiellement réoxydé
c) totalement réoxydé





Une remarque s'impose à l'examen de ce tableau : ce sont les composés réduits et les composés totalement réoxydés qui donnent le meilleur accord entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées. Les composés partiellement réoxydés font apparaître une grande différence qui s'explique fort bien, étant donné l'état de la structure. En effet, ici il y a non seulement un déficit en oxygène dû aux états d'oxydation, mais aussi des lacunes dans la structure, alors que dans les deux autres types de composé, il y a l'un ou l'autre. Notons également que dans le calcul des valeurs de l'aimantation à saturation, nous n'avons fait jouer aucun rôle particulier à l'uranium, tant à l'état +5 qu'à l'état +6.

Au sujet des courbes d'aimantation à saturation en fonction de la température, il convient de noter l'allure des courbes pour le composé $x = 0,3$ totalement réoxydé et pour les composés $x = 0,5$. Elle peut être assimilée à une allure de courbe d'aimantation de type M dans la théorie de Néel du ferrimagnétisme, allure de courbe correspondant au cas où un seul des sous-réseaux est saturé. Pour les composés riches en tungstène $x = 0,9$ et $x = 1$, l'allure des courbes se rapproche plus des courbes de type P. Il est bien dommage que nous n'ayons pu faire des mesures de haute température qui nous auraient certainement apporté des indications quantitatives intéressantes à ce sujet.

Pour terminer, nous devons également revenir sur l'allure des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué, à différentes températures (Fig. V.6. à V.11.). Toutes ces courbes semblent tendre vers une courbe limite correspondant à une saturation du composé. Autrement dit, à basses températures, le composé est saturé, puis il l'est moins et le redevient à la température ambiante. Cette tendance est observée pour tous les composés, nous n'avons pas d'explication à proposer pour cette évolution.

Figure V.6. Variation de l'aimantation de $Ba_3Fe_2U_{0,7}W_{0,3}O_9$ réduit en fonction du champ.

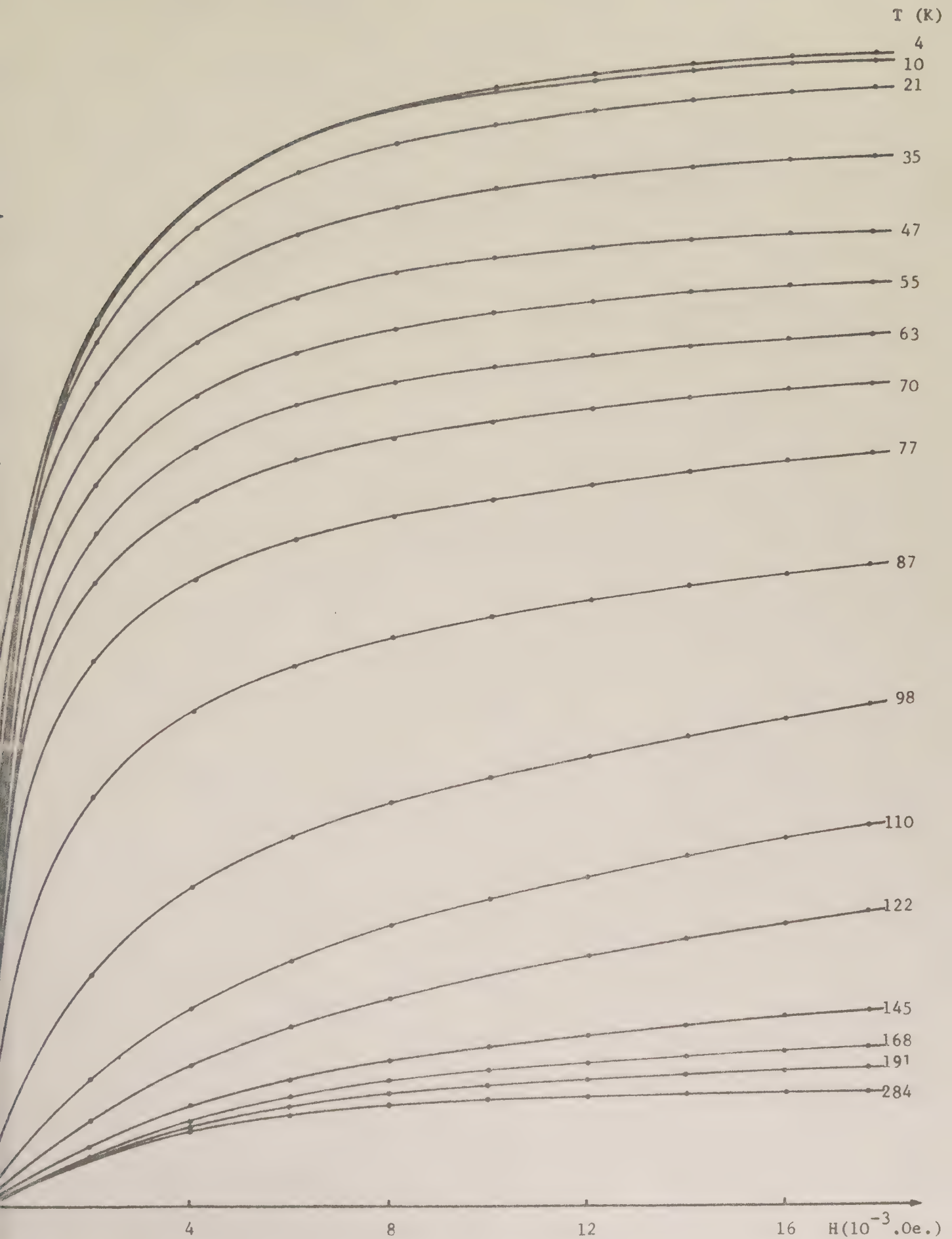


Figure V.7. Variation de l'aimantation de $Ba_3Fe_2U_{0,7}W_{0,3}O_9$ partiellement réoxydé en fonction du champ.

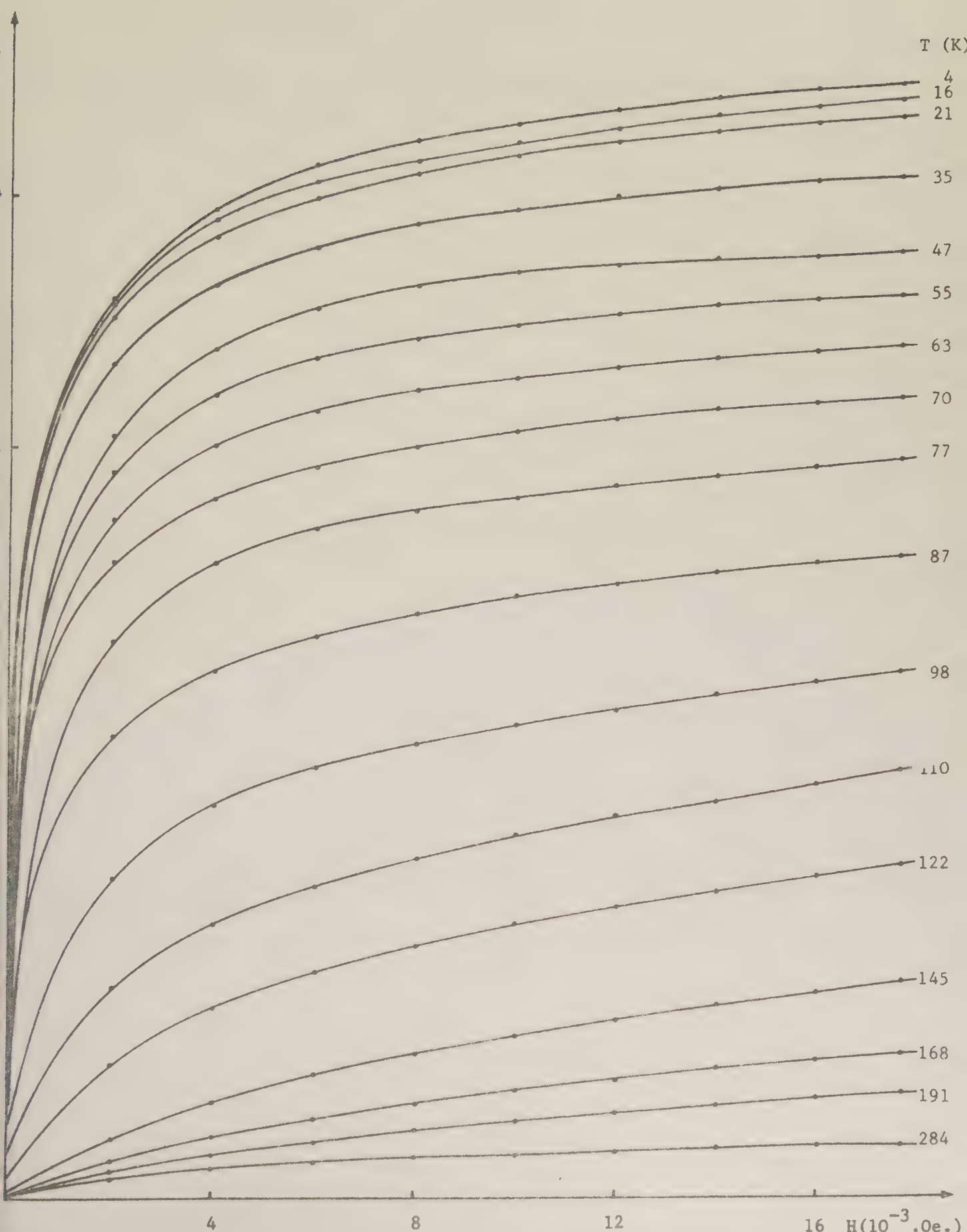


Figure V.8. Variation de l'aimantation de $Ba_3Fe_2U_{0,7}W_{0,3}O_9$ totalement réoxydé en fonction du champ.

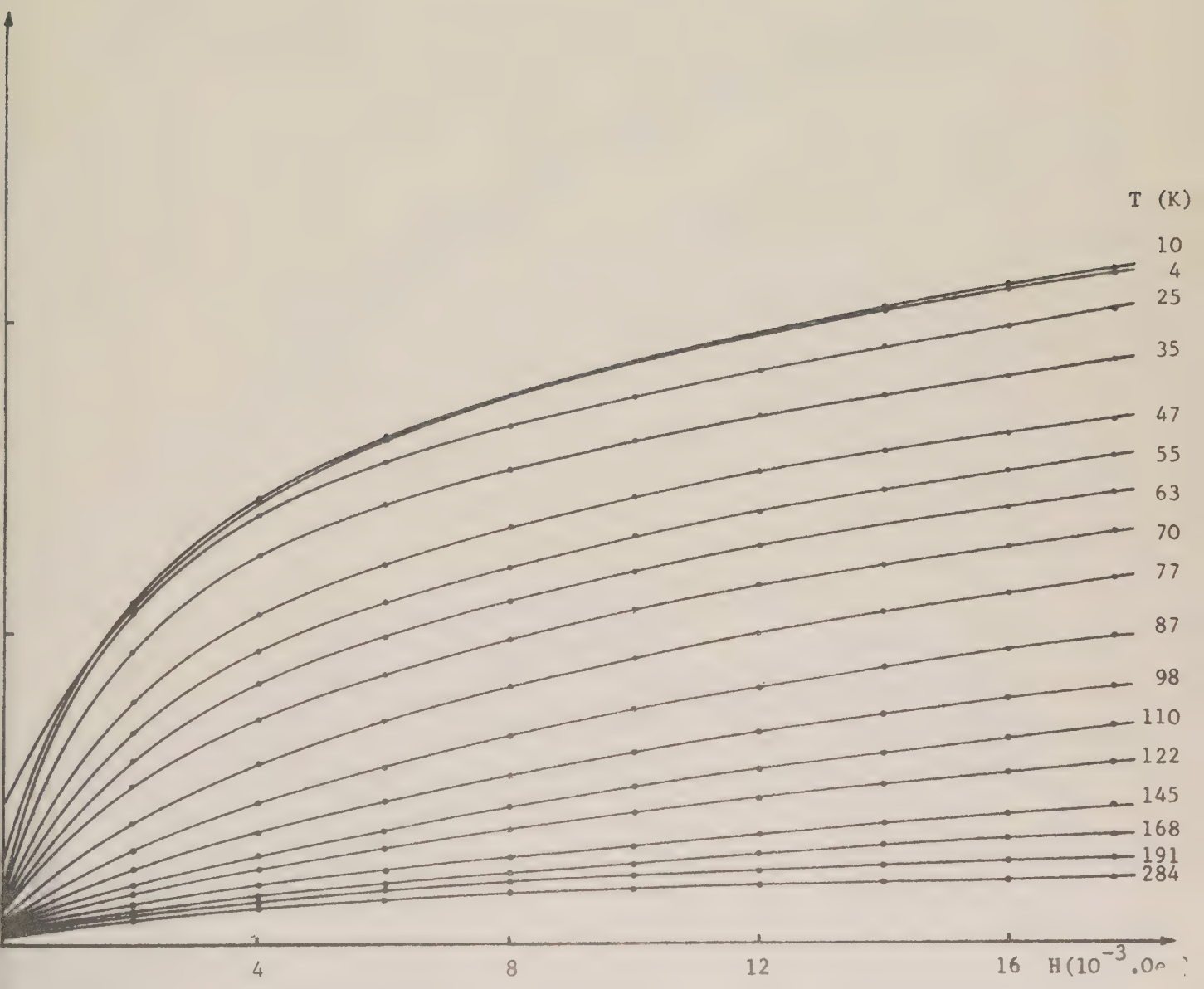


Figure V.9. Variation de l'aimantation de $Ba_3Fe_2U_{0,5}W_{0,5}O_9$ réduit en fonction du champ.

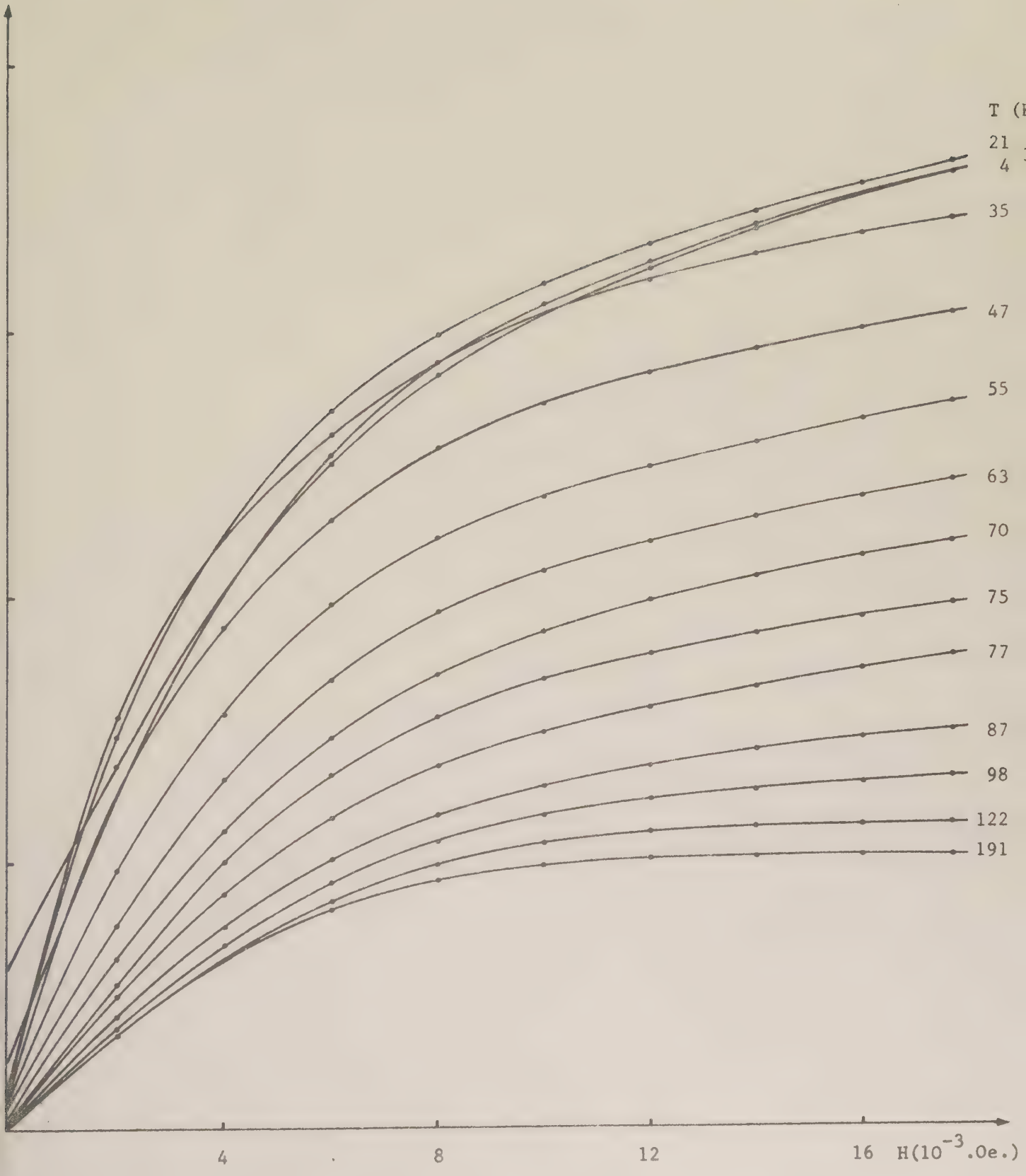


Figure V.10. Variation de l'aimantation de $Ba_3Fe_2U_{0,5}W_{0,5}O_9$ partiellement réoxydé en fonction du champ.

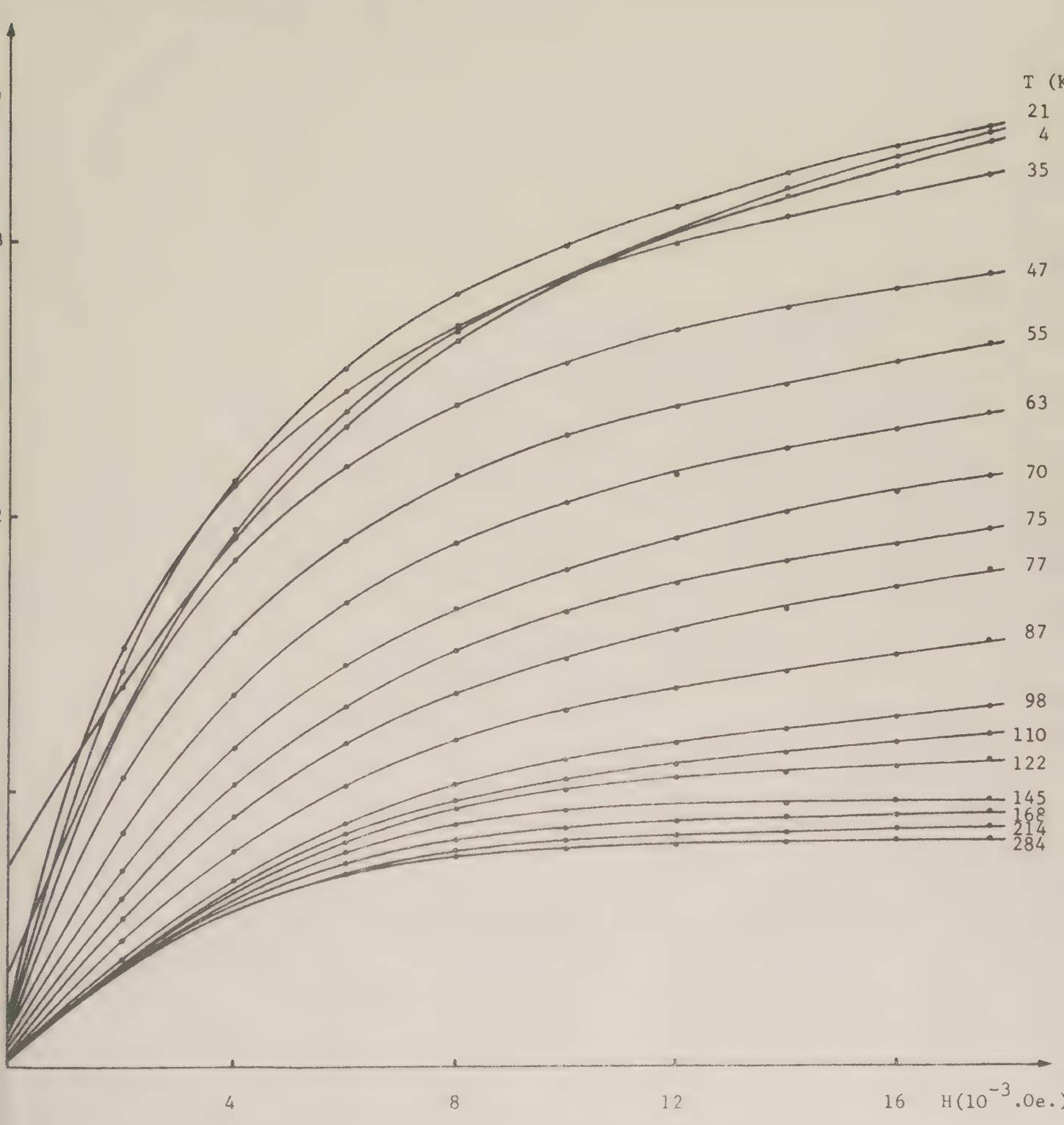
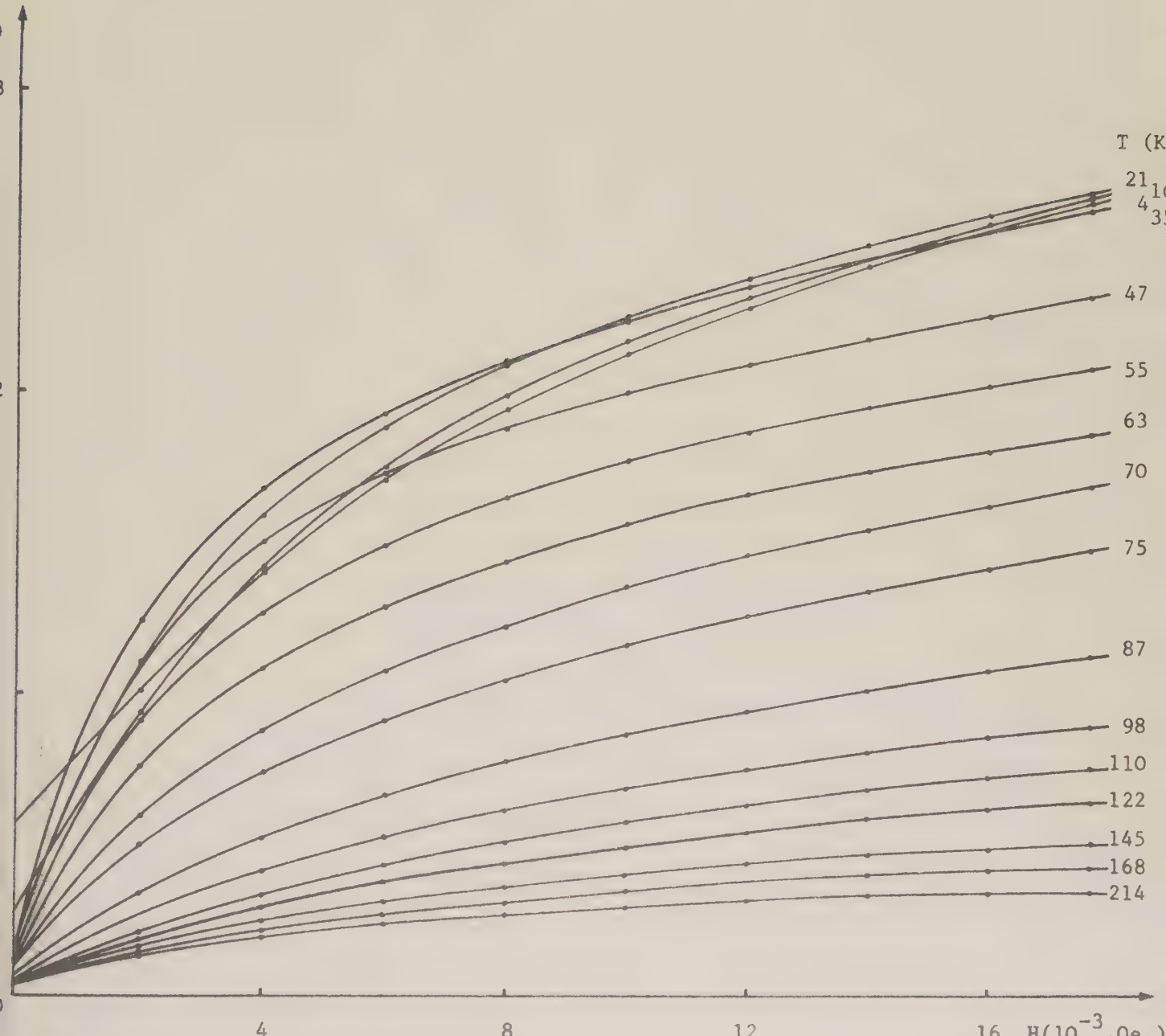


Figure V.11. Variation de l'aimantation de $Ba_3Fe_2U_{0,5}W_{0,5}O_9$ totalement réoxydé en fonction du champ.



V.7. CONCLUSION

L'étude de la solution solide $Ba_3Fe_2U_{1-x}W_xO_9$ nous a permis d'obtenir, pour une même composition, plusieurs phases à structure cubique type pérovskite. Ces phases sont caractérisées par un déficit plus ou moins important en oxygène qui stabilise la structure pérovskite cubique, même si le composé préparé à l'air a une structure hexagonale, comme dans le cas de $Ba_3Fe_2WO_9$. Nous avons vu, à l'aide du diagramme d'existence de la structure pérovskite, que ces composés sont en limite de domaine, par suite, ils peuvent facilement passer d'un domaine à l'autre. La valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt permet également de rendre compte de la nature de la structure. En effet, $t = \frac{\theta}{\beta\sqrt{2}}$, si la valeur de l'invariant θ est connue, celle de l'invariant β est plus difficile à déterminer, car elle dépend de la quantité de fer réduit et de l'état de coordination. Cependant, nous avons vu, au chapitre III, que t peut s'exprimer en fonction de l'un ou l'autre des invariants et du paramètre de la maille simple. Ainsi nous pouvons écrire :

$$t = \frac{\theta}{(1{,}207\ a - \theta).\sqrt{2}}$$

$\frac{1}{t}$ est alors une fonction linéaire de a qui s'écrit, θ ayant pour valeur 2,886 Å :

$$\frac{1}{t} = 0{,}591\ a - 1{,}414$$

Pour les différents composés, nous pouvons alors donner les valeurs de t (tableau V.8.).

Tableau V.8.

Type de composé	Valeurs de x			
	0,3	0,5	0,9	1
réduit	0,96	0,97	1,00	1,01
partiellement réoxydé	0,97	0,97	1,00	1,01
totalement réoxydé	0,97	0,98	1,00	1,01
préparé à l'air	0,99	1,00	1,02	1,03

Tous ces composés cristallisent dans le système cubique ; les composés x = 1 sont en limite de domaine, il n'est pas surprenant que pour le composé x = 1, totalement réoxydé, apparaisse l'ébauche d'une phase hexagonale. En toute rigueur, pour les composés partiellement et totalement réoxydés, il faudrait tenir compte des lacunes en site de coordinence 12 et modifier la valeur de θ en conséquence. Ceci d'ailleurs ne peut que diminuer la valeur de t.

Les composés réduits et partiellement réoxydés admettent comme groupe d'espace le groupe $P2_13$, tandis que les composés totalement réoxydés admettent comme groupe d'espace le groupe Pa3. Ces deux groupes sont, d'ailleurs, des sous-groupes du groupe d'espace Fm3m.

Tous les composés étudiés présentent un ordre total en ce qui concerne la répartition des cations sur les sites octaédriques. Ceci est conforme à ce qui a toujours été observé dans les composés à structure pérovskite, dès l'instant où la différence de charge moyenne entre les cations répartis sur ces sites est supérieure à 2, indépendamment donc de la dimension de ces cations (le critère de taille intervient seulement à partir du moment où la différence de charge est inférieure ou égale à 2).

La forte valeur du paramètre de la maille cristalline, ainsi que les mesures d'intensité de raies de diffraction X, nous ont conduit à admettre, pour les composés réoxydés, la présence de lacunes dans la structure, lacunes qui sont réparties à la fois sur les sites de coordinence 12 et 6 et dans le réseau des anions oxygène, pour que la structure pérovskite soit conservée.

A propos des lacunes, il convient de remarquer que, pour les compositions x = 0,3 et x = 0,5, elles sont en nombre identique dans les composés réoxydés. Il semble bien qu'elles apparaissent lors de la première étape de réoxydation et qu'il ne s'en forme plus par la suite. Cette constatation est à rapprocher du nombre de lacunes apparu. En effet, le tableau V.4. montre que la quantité de lacunes dans chaque composé est pratiquement la même que la quantité d'uranium présente dans la molécule. Il semble que pour la première étape de la réoxydation, le mécanisme suivant puisse être proposé : tout d'abord, l'uranium +5 est oxydé en uranium +6 ; nous savons que l'uranium +6 et le fer +2 ne peuvent coexister, dès lors "l'uranium oxyde le fer" et l'uranium retourne à l'état +5, tandis que Fe^{+2} devient Fe^{+3} avec création d'une lacune. Il se formerait ainsi une sorte de phase γ analogue à ce qui a été observé lors du passsage de Fe_3O_4 à $Fe_2O_3\gamma$.

Pour l'ensemble des composés étudiés, l'évolution des paramètres de position des anions oxygène est en accord avec la dimension relative des sites octaédriques. Il n'est pas possible ici de caractériser cet accord à l'aide des invariants, étant donné qu'il est bien difficile de définir l'état de coordination des cations dans ces molécules.

L'étude magnétique n'a pu être réalisée qu'à basses températures ; elle met en évidence, pour les termes riches en uranium, une valeur élevée de l'aimantation à

saturation au zéro absolu. Les valeurs calculées dans le cas d'un parallélisme parfait des moments élémentaires sont assez voisines de celles observées pour les composés réduits et totalement réoxydés, tandis que pour les composés partiellement réoxydés, l'écart est très important. Cette différence maximale est observée pour les composés dont la structure cristalline est la plus perturbée ; il faut considérer, dans ce cas, la possibilité d'autres types d'interactions entre ions porteurs de moments que ceux habituellement observés dans les composés à structure pérovskite. Ceci, d'ailleurs, est confirmé par l'allure des courbes de variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température et des courbes de variation de l'aimantation en fonction du champ à différentes températures.

Pour terminer ce chapitre, il faut signaler qu'il est donc possible d'obtenir des phases stables à structure pérovskite contenant des lacunes, tant dans le réseau des anions que dans celui des cations. Ces phases ne semblent pas, d'ailleurs, entrer en solution solide et il ne paraît pas impossible de pouvoir fixer la quantité de lacunes qu'elles contiennent par des recuits strictement contrôlés. Cette dernière possibilité peut s'avérer très intéressante pour la catalyse hétérogène, les lacunes se comportant comme des sites actifs en quantité variable.

C H A P I T R E VI

CONCLUSIONS GENERALES

Dans ce dernier chapitre, nous allons dégager les faits essentiels mis en évidence au cours de cette étude.

Une première remarque s'impose : la structure pérovskite présente un domaine d'existence très important. Quel que soit le site cristallographique perturbé par une substitution, site de coordinence 12 (substitution du baryum par le strontium $\Delta\theta = 0,1$ Å) ou site de coordinence 6 (substitution de l'uranium par le tungstène $\Delta\beta = 0,34$ Å), la structure est conservée. C'est la différence fondamentale qui existe entre un composé à structure d'oxygène et un composé semi-métallique, par exemple.

L'étude de la solution solide $Ba_{3-x}Sr_xFe_2UO_9$ n'a mis en évidence, lors de la substitution sur le site de coordinence 12, aucune modification fondamentale des propriétés cristallographiques et magnétiques observées dans le composé $Ba_3Fe_2UO_9$, composé qui a une structure pérovskite cubique ordonnée et un comportement de substance ferrimagnétique relevant de la théorie proposée par Néel. Cependant, il est intéressant de constater que le rapprochement des couches magnétiques provoqué par la substitution ne perturbe pratiquement pas les interactions magnétiques, seuls interviennent les cations porteurs de moment magnétique, cations identiques dans toute la solution solide. Les valeurs des interactions, ainsi que celle de l'aimantation à saturation au zéro absolu qui s'écarte de la valeur prévue par la théorie, montrent le rôle fondamental joué par les groupements UO_6 dans ces composés : par

transfert électronique partiel des anions oxygène vers l'uranium, un état $5f^1$ est stabilisé à côté de l'état $5f^0$. Ceci a deux conséquences :-l'apparition d'un couplage ferromagnétique entre les ions Fe^{+3} par l'intermédiaire de ces groupements UO_6 à côté du couplage antiferromagnétique habituellement observé;

-l'attribution d'un moment magnétique propre à ces groupements.

L'étude des solutions solides $Ba_3Fe_{2-x}In_xUO_9$ et $Ba_3Fe_{2-x}Sc_xUO_9$ a permis de montrer que la substitution du fer, tant par l'indium que par le scandium, en s'effectuant sur le site octaédrique de plus petite dimension, obéissait à la règle de distorsion minimum des sites. De plus, nous avons pu mettre en évidence cette tendance à l'égalisation de la dimension des sites par l'observation de l'évolution des paramètres de position de l'oxygène en fonction de la substitution et son interprétation à l'aide de la méthode des invariants. Enfin, pour les composés $Ba_3Fe_2UO_9$, $Ba_3In_2UO_9$ et $Ba_3Sc_2UO_9$, nous avons montré que le critère régissant l'apparition de l'ordre cristallographique, lorsque la différence de charge moyenne sur les sites octaédriques est inférieure ou égale à 2, était bien la dimension relative des cations répartis sur ces sites, puisque nous trouvons, en classant ces composés en fonction de l'ordre cristallographique décroissant, $Ba_3Fe_2UO_9$, $Ba_3Sc_2UO_9$ et $Ba_3In_2UO_9$. Cela correspond à une différence de taille décroissante entre l'uranium d'une part, le fer, le scandium et l'indium d'autre part. Il faut noter que, dans le cas de $Ba_3In_2UO_9$, même en l'absence de raies d'ordre, il convient de conserver l'indexation en maille double, car les deux sous-réseaux 4a et 4b existent. Ceci est analogue à ce qui est observé pour un composé tel que KCl.

L'étude magnétique de ces solutions solides a permis de confirmer le mécanisme de substitution proposé par l'étude cristallographique. Pour les termes de la substitution riches en fer, où la théorie de Néel peut encore s'appliquer, nous avons, là aussi, constaté un écart entre les valeurs théoriques et expérimentales de l'aimantation à saturation au zéro absolu, écart différent pour la substitution par l'indium de celui observé pour la substitution par le scandium et pour le composé $Ba_3Fe_2UO_9$. Il est permis de penser que l'effet donneur des anions oxygène vers l'uranium est atténué par un effet analogue s'exerçant sur les cations voisins répartis sur les sites octaédriques, c'est-à-dire In^{+3}, Sc^{+3} et Fe^{+3}. L'ion In^{+3} a une sous-couche d pleine ($4d^{10}$), peu réceptive à un transfert électronique, tandis que la sous-couche d vide de Sc^{+3} ($3d^0$) entre en concurrence avec les orbitales 5f de l'uranium, l'ion Fe^{+3}, ayant une sous-couche d à demie remplie ($3d^5$), se situe entre les deux. Nous pouvons rapprocher ceci du cas de l'ion Cu^{2+} ($3d^9$) dans le composé à structure pérovskite Ba_2CuUO_6. Dans cette substance, la présence de l'ion Cu^{2+} entraîne un effet Jahn-Teller qui annihile l'effet dû aux groupements UO_6. Par suite, ce composé a un comportement de substance antiferromagnétique, ce qui n'est pas le cas pour des composés comme Ba_2NiUO_6 ou Ba_2CoUO_6 qui ont, eux, un comportement de substance ferromagnétique, les groupements UO_6 jouant pleinement leur rôle.

Il faut donc noter l'influence des cations diamagnétiques sur les propriétés ferrimagnétiques de ces composés, même pour les termes peu substitués de ces solutions solides où la théorie de Néel est applicable. Pour les termes très substitués où, comme prévu, cette théorie n'est plus applicable, nous avons proposé d'autres interprétations susceptibles de rendre compte des propriétés magnétiques observées.

L'étude de la substitution de l'uranium par le tungstène a abouti au résultat surprenant suivant : pour une même composition chimique, il est possible d'obtenir plusieurs phases bien définies différentes. Ces phases sont caractérisées par des combinaisons d'états d'oxydation différents pour les cations répartis sur les sites octaédriques et par la présence de lacunes, aussi bien dans le réseau des cations que dans le réseau des anions oxygène, phénomène qui ne semble pas avoir été signalé à ce jour.

Il convient de bien insister sur le fait qu'il s'agit de véritables composés définis à structure pérovskite cubique ordonnée et non de termes d'une solution solide entre un composé stoechiométrique en oxygène et une phase de même composition déficitaire en oxygène. Il est possible cependant, par recuit à haute température de la phase totalement réoxydée, de retrouver le composé obtenu directement par synthèse à l'air ; il y a alors disparition des lacunes et réorganisation de la structure.

Ces différentes phases ne sont pas miscibles entre elles ; elles obéissent toutes aux règles de répartition des cations déjà observées au cours de cette étude. Ainsi, le composé $Ba_3Fe_2U_{0,7}W_{0,3}O_9$ préparé à l'air, ne présente pratiquement pas de raies d'ordre ; en revanche, la phase préparée sous hélium présente des raies d'ordre assez intenses, car la présence de fer divalent provoque l'apparition de l'ordre cristallographique. Le composé $Ba_3Fe_2WO_9$ qui, stoechiométrique en oxygène, a une structure hexagonale, admet une structure cubique lorsqu'il est réduit, le facteur t ayant diminué avec l'apparition de Fe^{+2}. Par suite, le domaine biphasé cubique-hexagonal de la substitution devient monophasé cubique. Ceci, toutefois, ne permet pas d'affirmer, en toute rigueur, qu'il y a solution solide continue, car il faudrait pouvoir étudier le système $Ba_3Fe_2UO_{7,5}$ - $Ba_3Fe_2WO_8$.

L'étude magnétique n'a, malheureusement, pas permis d'aboutir à une interprétation quantitative des résultats expérimentaux, la mesure des susceptibilités paramagnétiques n'ayant pu être faite. De plus, en présence de tels défauts de structure, des interactions directes entre les ions Fe^{+3} ne peuvent être exclues, il faudrait, dès lors, pouvoir décomposer la structure en sous-réseaux secondaires, seule l'étude par diffraction des neutrons pourrait nous apporter des renseignements sur ce point.

Nous devons signaler, enfin, la possibilité, pour de telles phases non-stoechiométriques en oxygène, d'être des systèmes oxydo-réducteurs de basse température. Un examen des propriétés catalytiques de ces composés semble devoir s'imposer dans l'avenir.

B I B L I O G R A P H I E

1. F. GALASSO, Structure and Properties of Inorganic Solids Pergamon Press, New York (1970).
2. G. BOUVIER, Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Orsay (1970).
3. J. BERTHON et P.POIX, C.R. Ac. Sc. Paris, 267, 1585 (1968).
4. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer - Verlag, Berlin, Group III, 4, 189 (1970).
5. V.M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII (1927/28).
6. International Tables for X Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1, 330 (1969).
7. H.D. MEGAW, Proc. Phys. Soc., London, 58, 133 (1946).
8. M. PEREZ Y JORBA, C. TILLOCA et R. COLLONGUES, C.R. Acad. Sc. Paris, 260 170 (1965).
9. International Tables for X Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1, 338 (1969).
10. International Tables for X Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1, 314 (1969).
11. International Tables for X Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1, 307 (1969).
12. F. GALASSO, G.K. LAYDEN et D.E. FLINCHBAUGH, J. Chem. Phys., 44, 2703 (1966).
13. A.J. DIANOUX et P. POIX, C.R. Acad. Sc. Paris, 266, 283 (1968).
14. J.C. GRENET, P. POIX et A. MICHEL, Ann. Chim., 6, 83 (1971).
15. L. PADEL, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Orsay (1976).

16. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer - Verlag, Berlin, Group III, 4, 133 (1970).
17. International Tables for X Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1, 304 (1969).
18. R.D. BURBANK et H.T. EVANS Jr., Acta Cryst., 1, 330 (1948).
19. D. BALLUTAUD-HARARI, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Orsay (1975).
20. G. BLASSE, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 993 (1965).
21. C. ROPARS, J. BERTHON, J.C. BERNIER et P. POIX, Ann. Chim., 1, 337 (1966).
22. A.W. SLEIGHT et R. WARD, Inorg. Chem., 1, 790 (1962).
23. A. GUINIER, Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris (1964).
24. D.T. CROMER, Acta Cryst., 18, 17 (1965).
25. D.T. CROMER et J.T. WABER, Acta Cryst., 18, 104 (1965).
26. M. TOKONAMI, Acta Cryst., 19, 486 (1965).
27. Programme de calcul PPPMOD, CALIN, I. Morgenstern-Badarau, P. Delamoye, J.C. Grenet et M. Noguès.
28. E.G. STEWARD et H.P. ROOKSBY, Acta Cryst., 6, 49 (1943).
29. F. BERTAUT, C.R. Acad. Sc. Paris, 230, 213 (1950).
30. F. SEVEQUE, Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Orsay (1970).
31. J.C. BERNIER, P. POIX et J. WOZEK, Brevet ANVAR (1973).
32. J.C. BERNIER, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris (1965).
33. S. FONER, Rev. Sc. Inst., 30, 548 (1959).
34. W.R. ANGUS, Proc. Soc. Roy., A 136, 569 (1932).
35. A.J. DIANOUX, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Lyon (1969).
36. J.H. VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, University Press (1932).

37. L. NEEL, Ann. Phys., 3, 137 (1948).
38. A. HERPIN, Théorie du Magnétisme, P.U.F., Paris (1968).
39. B.N. FIGGIS, Nature, 182, 1568 (1958).
40. C.J. BALLHAUSEN, Introduction to ligand Field Theory, Mac Graw Hill Book Company, New York (1962).
41. L. NEEL, Ann. Phys., 3, 146 (1948).
42. J.C. BERNIER, J.C. GRENET et P. POIX, J. Phys. Chem. Solids, 33, 1819 (1972).
43. S. GELLER, J. Applied Physics, 37, 1408 (1966).
44. J.B. GOODENOUGH, Magnetism and Chemical Bond, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York (1963).
45. J.M. DANCE, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux (1974).
46. L. PADEL, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Orsay (1976) p. 62.
47. L. PADEL, J.C. GRENET et P. POIX, C.R. Acad. Sc. Paris, 279, 505 (1974).
48. J. BERTHON, C. ROPARS, J.C. BERNIER et P. POIX, C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 1304 (1966).
49. L.H. AHRENS, Geochimica and Cosmochimica Acta, 2, 155 (1952).
50. ZACHARIASEN, dans KITTEL, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod, Paris (1958).
51. L. PAULING, Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca (1945).
52. R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, Acta Cryst. B, 25, 925 (1969).
53. P. POIX, C.R. Acad. Sc. Paris, 261, 4761 (1965).
54. P. POIX, Bull. Soc. Chim. France, 2, 763 (1966).
55. P. POIX, C.R. Acad. Sc. Paris, 268, 1139 (1969).
56. C. CHAUVEL, J.C. BERNIER et A. MICHEL, C.R. Acad. Sc. Paris, 268, 2085 (1969).

57. J.C. GRENET, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Orsay (1975).
58. A. HERPIN, Théorie du Magnétisme, P.U.F., Paris (1968) p. 627.
59. Y. YAFET et C. KITTEL, Phys. Rev., 87, 290 (1952).
60. S. GELLER, H.J. WILLIAMS, G.P. ESPINOSA et R.C. SHERWOOD, Bell System Tech. J., 43, 565 (1964).
61. V.S. FILIP'EV et E.G. FESENKO, Kristallografiya, 6, 770 (1961).
62. M.A. GILLEO, J. Phys. Chem. Solids, 13, 39 (1960).
63. Y. ISHIKAWA, J. Applied Physics, 35, 1054 (1964).
64. P. POIX, Bull. Soc. Franc. Céram., 72, 3 (1966).
65. F. SEVEQUE, P. DELAMOYE, P. POIX et A. MICHEL, C.R. Acad. Sc. Paris, 269, 1536 (1969).
66. F. SEVEQUE, A.J. DIANOUX et P. POIX, C.R. Acad. Sc. Paris, 268, 165 (1969).
67. H.T. EVANS, J. Chem. Phys., 16, 634 (1948).
68. J.C. BERNIER, C. CHAUVEL et O. KAHN, J. Solid. State Chem., 11, 265 (1974).
69. C. MAZIERES, Anal. Chem., 36, 602 (1964).
70. M. BACMANN, E.F. BERTAUT, A. BLAISE, A. CHEVALIER et G. ROULT, J. Applied Physics, 40, 1131 (1969).
71. L. JAHNBERG, S. ANDERSSON et A. MAGNELI, Acta Chem. Scand., 13, 1248 (1959).
72. P. IYER et A.J. SMITH, Acta Cryst., 23, 740 (1967).
73. R. COLLONGUES, La non-stoechiométrie, Masson, Paris (1971) p. 86.